Dimere und polymere Übergangsmetallkomplexe mit Benzoationen als Brückenliganden

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Martin Spohn

aus Bad Urach

1986

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543903_0019

Dimere und polymere Übergangsmetallkomplexe mit Benzoationen als Brückenliganden

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Martin Spohn

aus Bad Urach

1986

Tag der mündlichen Prüfung:	26. November 1986
Dekan:	Prof. Dr. D. Mecke
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. J. Strähle
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. G. Pausewang

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1984 bis November 1986 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen angefertigt.

Herrn Professor Dr.

Joachim Strähle

möchte ich für das Thema dieser Arbeit, für die hilfreichen Anregungen und Diskussionen sehr herzlich danken.

Allen Kolleginnen und Kollegen, die mich mit Rat oder Tat bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützten, möchte ich herzlich danken.

Besonderer Dank gebührt meinen Assistentenkolleginnen und -kollegen im Anorganisch-Chemischen Fortgeschrittenenpraktikum für die gute Zusammenarbeit.

Für die experimentelle Mithilfe bei Teilen dieser Arbeit danke ich meinen ehemaligen Praktikanten Frau Monika Darmuth, Frau Bärbl Wilhelm, Herrn Jörg Ullmann, Herrn Klaus Nußbaumer, Herrn Mario Cordioli-Schekulin und Herrn Michael Breuer.

Herrn Dr. Wolfgang Hiller danke ich für die Einführung in das faszinierende Gebiet der Kristallstrukturanalyse.

Ferner gilt mein Dank Herrn Armin Lange, Herrn Dr. Uwe Keppeler und Herrn Dr. Bernhard Haas für ihre große Hilfe bei der Inbetriebnahme der Mößbauerapparatur und bei der Installierung des Auswerteprogramms.

Herrn Siegfried Ettel danke ich für die sorgfältige Durchführung der DTA/DTG-Messungen.

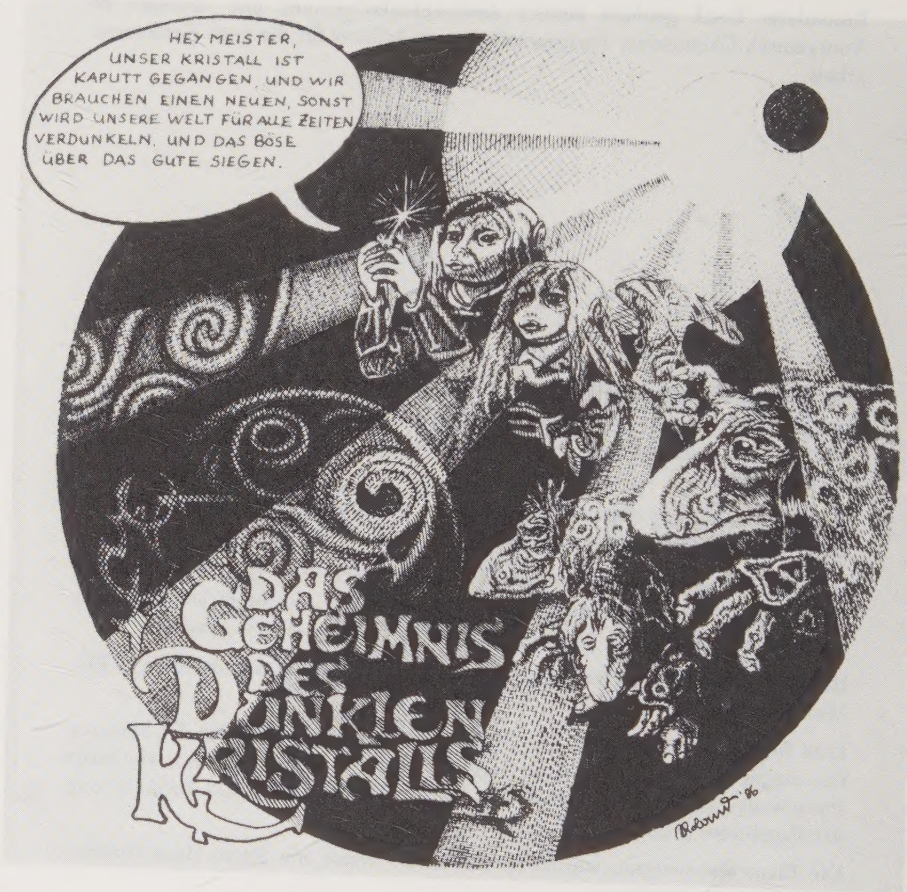
Frau Monika Darmuth und Herr Roland Schmidt haben sich um die Messung der magnetischen Eigenschaften verdient gemacht. Herr Professor Gerhardt Pausewang hat mir freundlicherweise bei der Interpretation und Formulierung der Ergebnisse geholfen.

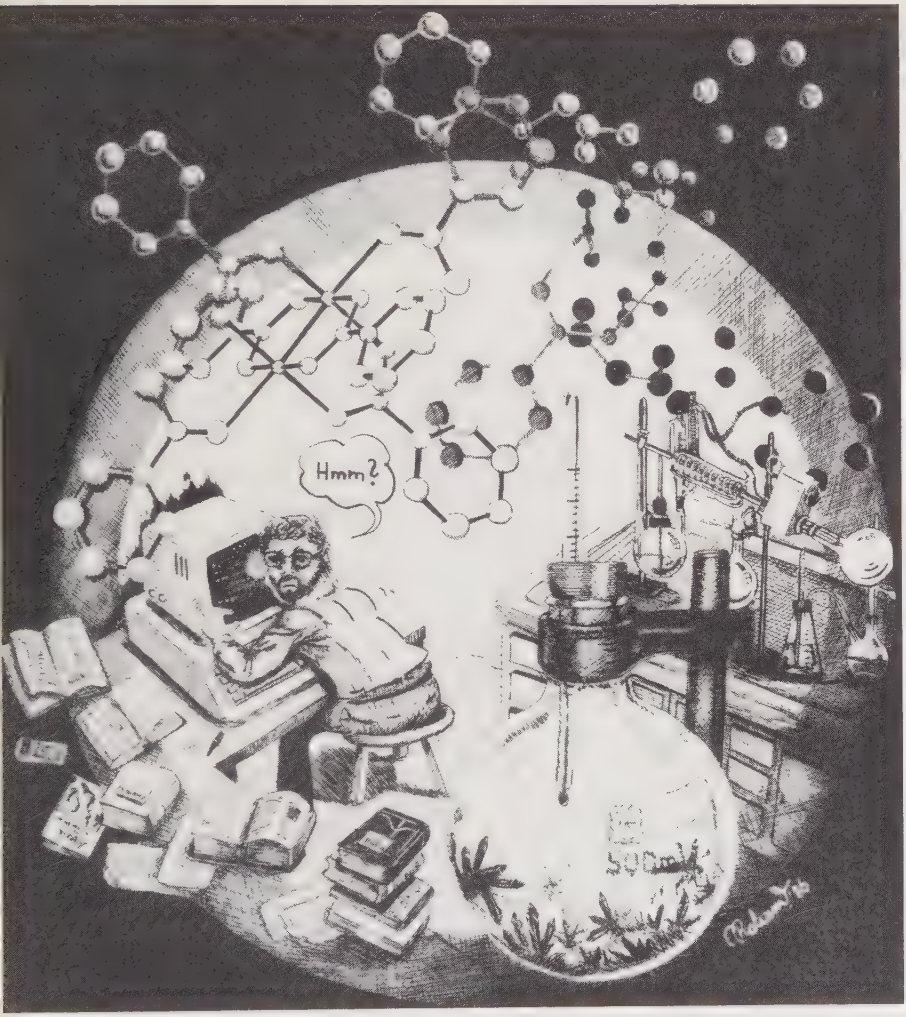
Die Elementaranalysen wurden in bewährter Weise von Herrn Hans-Joachim Wurmstich durchgeführt.

Bei den Literaturrecherchen mit CAS-online wurde ich von Herrn Dr. Bernd Lange von der Universitätsbibliothek gut beraten.

Frau Resi Hüpper hat die Röntgendiagramme angefertigt und dankenswerterweise die Bilder zu dieser Arbeit fotographiert.

Den Mitarbeitern des Rechenzentrums Morgenstelle gilt mein herzlicher Dank für die Unterstützung beim Setzen dieser Arbeit mit LaTeX.


HEY MEISTER, UNSER KRISTALL IST KAPUTT GEGANGEN, UND WIR BRAUCHEN EINEN NEUEN, SONST WIRD UNSERE WELT FÜR ALLE ZEITEN VERDUNKELN, UND DAS BÖSE ÜBER DAS GUTE SIEGEN.
DAS GEHEIMNIS DES DUNKLEN KRISTALLS


Hmm?

In Liebe und Dankbarkeit

für

Margrit, Mareike und Benjamin

Inhaltsverzeichnis

1.	**Einleitung**	1
2.	**Allgemeiner Teil**	5
2.1.	Erste Ansätze und ein Konzept: Scandium(III)-acetat und Eisen(III)-acetat	6
2.2.	Die Optimierung der Präparation und der Kristallzucht	8
2.3.	Scandium(III)-benzoat: das Analogon zum Scandium(III)-acetat	10
2.4.	Die Eisenbenzoate	13
2.4.1.	Eisen(III)-benzoat $Fe(C_6H_5COO)_3$: röntgenamorph und mikrokristallin	13
2.4.2.	Eisen(II)-benzoat $Fe(C_6H_5COO)_2$: polykristalline Nadeln	16
2.4.3.	Eisen(II)-benzoat-acetylacetonat $Fe_3(C_6H_5COO)_4(C_5H_7O_2)_2$: eine polymere lineare Metallkette	18
2.5.	Kobalt(II)-benzoat $Co(C_6H_5COO)_2$: eine polymere Metall-Zick-Zack-Kette	20
2.6.	Ein neues Konzept	24
2.6.1.	Metall(I,II)-benzoate: über gemeinsame Flächen verknüpfte MO_6-Oktaeder?	24
2.6.2.	Versuche zur Darstellung von Metall(I,II)-benzoaten	26
2.7.	Die Kupfer(II)- und Nickel(II)-benzoate $M_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$, $M_2 = Cu_2$, CuNi, Ni_2: Dimere des wohlbekannten Typs $M_2(RCOO)_4L_2$	27
2.8.	Die Rutheniumbenzoate	32
2.8.1.	Die Ruthenium(II)-benzoate $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ und $Ru_2(C_6H_5COO)_4$: nochmals Dimere	33
2.8.2.	Ruthenium(II,III)-benzoat $Ru_2(C_6H_5COO)_5 \cdot C_6H_5COOH$: ein polymeres Nebenprodukt	37
2.9.	Die Rutheniumcarbonylbenzoate	39
2.9.1.	Das catena-Di-μ-acetato-dicarbonylruthenium $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_4$ und sein Dimer $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_6$	39
2.9.2.	Die Ruthenium(I)-carbonyl-benzoate $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_6$ und $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$: ein reversibles Gleichgewicht zwischen Dimer und Polymer	41
2.10.	Diskussion	46

3.	**Spezieller Teil**	50
3.1.	Auswertung der IR-Spektren	50
3.2.	DTA/DTG-Messungen	51
3.3.	Auswertung der Suszeptibilitätsmessungen	57
3.4.	Auswertung der Mößbauerspektren	62
3.5.	Elementaranalysen	64
3.6.	Zählrohraufnahmen an mikrokristallinen Pulvern	64
3.7.	Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen	71
3.7.1.	Bestimmung der Kristallstrukturen	71
3.7.2.	Beschreibung der Molekülstruktur von $Fe_3(C_6H_5COO)_4(C_5H_7O_2)_2$	74
3.7.3.	Beschreibung der Molekülstruktur von $Co(C_6H_5COO)_2$	79
3.7.4.	Beschreibung der Molekülstrukturen von $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ und $CuNi(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$	84
3.7.5.	Beschreibung der Molekülstruktur von $Ru_2(C_6H_5COO)_4$	92
3.7.6.	Beschreibung der Molekülstruktur von $Ru_2(C_6H_5COO)_5 \cdot C_6H_5COOH$	96
3.7.7.	Beschreibung der Molekülstruktur von $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_6$	102
3.7.8.	Beschreibung der Molekülstruktur von $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_6$	108
3.7.9.	Beschreibung der Molekülstruktur von $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$	113
4.	**Synthesevorschriften**	118
4.1.	Ausgangsverbindungen	118
4.2.	Beschreibung der Standardreaktionsapparatur	119
4.3.	Darstellung von $Sc(C_6H_5COO)_3$	119
4.4.	Darstellung von $Fe(C_6H_5COO)_3$	120
4.5.	Darstellung von $Fe(C_6H_5COO)_2$ und $Fe_3(C_6H_5COO)_4(C_5H_7O_2)_2$	120
4.6.	Darstellung von $Co(C_6H_5COO)_2$	121
4.7.	Darstellung von $Cu_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$	121
4.8.	Darstellung von $CuNi(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$	122
4.9.	Darstellung von $Ni_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$	122
4.10.	Darstellung von $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ und $Ru_2(C_6H_5COO)_5 \cdot C_6H_5COOH$	122
4.11.	Darstellung von $Ru_2(C_6H_5COO)_4$	123
4.12.	Darstellung von $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_4$ und $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_6$	123
4.13.	Darstellung von $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_6$ und $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$	124
5.	**Zusammenfassung**	125
6.	**Literaturverzeichnis**	127

DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DTA	Differentialthermoanalyse
DTG	Differentialthermogravimetrie
Hacac	Acetylaceton
IR	Infrarot
L	Ligand
M	Übergangsmetall
ν_{as}	antisymmetrische CO_2-Valenzschwingung
ν_s	symmetrische CO_2-Valenzschwingung
R	Alkyl- oder Arylrest
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran

1. Einleitung

Carboxylat-Komplexe der Übergangsmetalle bilden eine seit Mitte des letzten Jahrhunderts bekannte Verbindungsklasse [1]. Ihre strukturelle Vielfalt reicht von einigen monomeren Verbindungen über eine große Anzahl von Zweikernkomplexen zu drei-, vier- oder fünfkernigen Oligomeren und schließlich zu Polymeren [2,3]. In allen mehrkernigen Komplexen treten dabei Carboxylatgruppen auf, die die Metallatome untereinander verbrücken.

Der wohl am besten untersuchte dimere Strukturtyp $M_2(RCOO)_4L_n$ (Abb. 1), (M = V, Cr, Mo, Re, Ru, Co, Rh, Cu; L = neutraler oder einfach negativ geladener Ligand; n = 0,1,2) weist eine vierfache Überbrückung der Metallatome auf. Die Oxidationsstufe des Metalls beträgt je nach Anzahl und Ladung der Liganden L +2, +2,5 oder +3. Die nicht ganzzahlige Oxidationsstufe +2,5 tritt auf, wenn ein negativ geladener Ligand die dimeren Einheiten zu polymeren Ketten verknüpft. Der Metall-Metall-Abstand kann in dem großen Bereich von 210 bis 370 pm variieren, sodaß sich das Spektrum der möglichen Wechselwirkungen von schwacher antiferromagnetischer

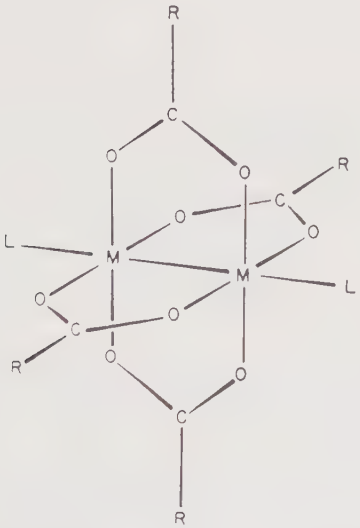


Abb. 1: Dimerer Strukturtyp $M_2(C_6H_5COO)_4L_2$ [4] mit vierfacher Überbrückung der Metallatome durch Carboxlatgruppen (M = V, Cr, Mo, Re, Ru, Co, Rh, Cu).

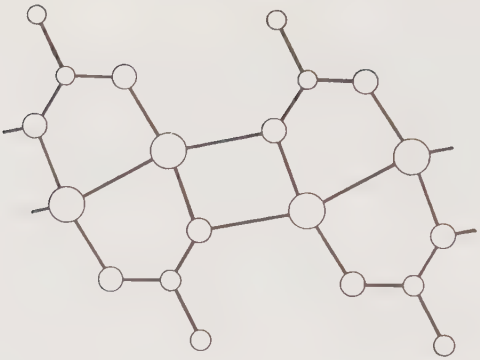


Abb. 2: Ausschnitt aus der polymeren Kettenstruktur des Kupfer(I)-acetats $Cu_2(CH_3COO)_2$ [9]
Das Kupfer(II)-acetat $Cu_2(CH_3COO)_4$ weist dieselbe Kettenstruktur auf. Die zusätzlichen Acetat-Brücken stehen senkrecht zur Papierebene.

Spin-Spin-Kopplung bis hin zu starker Metall-Metall-Mehrfachbindung erstreckt. Tatsächlich hat das Studium der magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen viel zum Verständnis der Metall-Metall-Bindung in Übergangsmetallkomplexen beigetragen [5,6].

Werden zwei der Carboxylat-Brücken durch neutrale oder einfach negativ geladene Liganden ersetzt, kommt man zu einem weiteren, verbreiteten Strukturtyp $M_2(RCOO)_2L_6$, [2] (M = Re, Os, Rh, Ni, Pd, Ag; L = z.B. CO, PR_3, H_2O, Cl^-, Br^-, I^- u.a.) mit Metallen in niedrigerer Oxidationsstufe. Die verbleibenden Carboxylat-Brücken können hier sowohl in cis- als auch in trans-Stellung zueinander stehen. Dimere Verbindungen mit einer oder drei überbrückenden Carboxylatgruppen sind ebenfalls bekannt [2].

Die Strukturen von reinen Metallcarboxylat-Komplexen $M(RCOO)_x \cdot L$, wobei L für nicht ans Metallatom koordinierte Lösungsmittelmoleküle stehen kann, sind von den Übergangsmetallen Ag(I), Cu(I), Cu(II), Cr(II), Mo(II), Pd(II) und Sc(III) durch Röntgenbeugung bestimmt worden.

$Ag_2(CF_3COO)_2$ [7] und $Ag_2(C_3F_7COO)_2$ [8] bilden zweifach überbrückte Dimere mit linear koordiniertem Ag(I). Im Kupfer(I)-acetat [9] sind diese Einheiten durch apikale Kupfer-Sauerstoff-Wechselwirkungen zu polymeren Bändern verknüpft (Abb. 2), was zu einer für Cu(I) ungewöhnlichen, verzerrt quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie führt. Dagegen bildet das Kupfer(I)-benzoat [10] eine tetramere Sechzehn-Ring-Struktur mit nahezu linear koordiniertem Cu(I) aus.

Kupfer(II)-propionat und -butyrat [11,12] sowie Chrom(II)-acetat [13] weisen wieder die vierfach überbrückten dimeren Einheiten auf, welche genau wie beim Kupfer(I)-

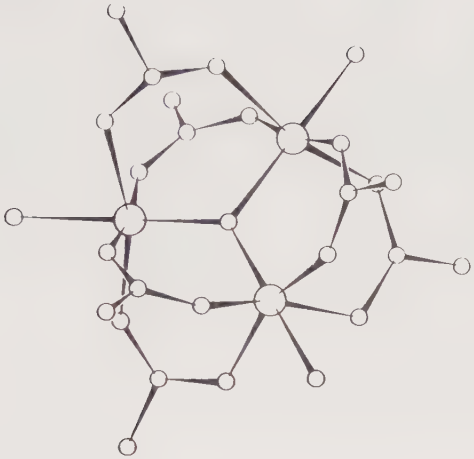


Abb. 3: Trimerer Strukturtyp $M_3O(RCOO)_6L_3$ [21] basischer Metall(III)-carboxylat-Komplexe (M = Cr, Fe, Ru)

acetat über Sauerstoffatome zu polymeren Ketten mit einer zick-zack-förmigen Anordnung der Kupferatome verbunden sind. Bei den entsprechenden Molybdän(II)-carboxylaten $Mo_2(RCOO)_4$ ($R = CH_3$ [14], CF_3 [15], $C(CH_3)_3$, C_6H_5 [16]) sowie dem gemischten Komplex $CrMo(CH_3COO)_4$ [17] sind die intermolekularen Metall-Sauerstoff-Abstände wesentlich größer. In dem unter dem Namen Königsblau bekannten Kupfer(II)-formiat [18] überbrücken die Formiatgruppen benachbarte Kupferatome in syn-anti-Konformation zu einer Schichtstruktur. Die einzelnen Schichten werden über Kupfer-Sauerstoff-Kontakte zusammengehalten, wodurch die Kupferatome eine quadratisch-pyramidale Koordinationssphäre erhalten.

Palladium(II)-acetat [19] liegt trimer vor. Die auf den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks liegenden Palladiumatome werden oberhalb und unterhalb der Dreiecksebene durch je drei Acetatgruppen verbrückt und sind dadurch quadratisch-planar von Sauerstoffatomen umgeben. Dieses Grundgerüst wird auch bei vielen basischen Acetaten mit Übergangsmetallen in der Oxidationsstufe +3 wie z.B. Cr^{3+} [20], Fe^{3+} [21], Ru^{3+} [22] gefunden. Im Zentrum des Dreiecks sitzt hier ein Sauerstoffatom und durch axiale Liganden wie H_2O oder PR_3 wird die Koordination der Metallatome zum Oktaeder vervollständigt (Abb. 3). Das Scandium(III)-acetat [23] schließlich bildet eine polymere Struktur, in der die Metallatome über jeweils drei symmetrische Acetat-Brücken zu einer linearen Kette verknüpft sind.

Weitere röntgenographisch ermittelte Strukturen von reinen Metall(III)-carboxylaten sind bisher nicht bekannt. Jedoch scheint das Eisen(III)-acetat [24] ebenfalls polymer vorzuliegen. Dagegen wird dem Vanadium(III)-acetat [25] wieder eine dimere Struktur mit Vierfachüberbrückung und zwei einzähnig gebundenen Acetatgruppen in den axialen Positionen zugeschrieben. Interessanterweise bildet das Vanadylacetat $VO(CH_3COO)_2$ [26,27] dieselbe polymere Struktur wie das Scandium(III)-acetat aus, wobei eine Acetatgruppe durch eine Oxo-Brücke ersetzt ist. Im Uran(IV)-acetat [28] findet sich sogar eine vierfache Überbrückung der polymeren Metallatomkette.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, polymere Carboxylat-Komplexe von Übergangsmetallen darzustellen, ihre Strukturen aufzuklären und sie auf Metall-Metall-Wechselwirkungen hin zu untersuchen.

Werden Metallionen in Festkörperverbindungen so angeordnet, daß lineare Ketten mit kurzen Metall-Metall-Abständen entstehen, sind direkte Metall-Metall-Wechselwirkungen längs der Kette und damit interessante anisotrope magnetische und elektrische Eigenschaften der betreffenden Substanzen zu erwarten. Der Titan(III)-iodid-Typ, in dem viele Metalltrihalogenide der 4. bis 8. Nebengruppe kristallisieren [29,30], weist eine solche Kolumnarstruktur auf. In der hexagonal dichtesten Kugelpackung der Halogenidionen besetzen die Metallionen ein Drittel der Oktaederlücken in jeder Schicht, sodaß sich in Stapelrichtung isolierte Säulen aus über gemeinsame Flächen verknüpften $[MX_{6/2}]$-Oktaedern ergeben. Allerdings rücken die Metallionen aus den Oktaedermitten paarweise aufeinander zu, was zu lokalisierten Bindungen in der Kette führt (Abb. 4). Dadurch weisen z.B. $RuBr_3$ [31] und $MoBr_3$ [32,33] alternierend kurze und lange Metall-Metall-Abstände (Ru-Ru = 273 und 312 pm, Mo-Mo = 292 und 314 pm) auf und es fehlen kooperative Eigenschaften, welche für metallische Leitfähigkeit Voraussetzung sind.

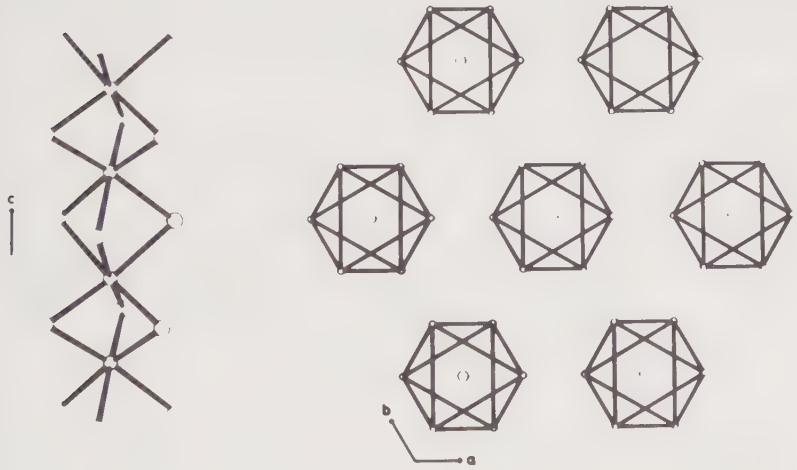


Abb. 4: Der TiI_3-Typ [29]
links: Ausschnitt aus einer TiI_3-Kette
rechts: Projektion auf die hexagonale Ebene

Anstelle der anorganischen Halogenidionen können auch organische Liganden unter Erhalt der Kettenstruktur eingesetzt werden. So zeigen die Thiophenolat-Komplexe $[M(SC_6H_5)_3]_n$ mit M = Mo, W, Ru [34] antiferromagnetisches Verhalten, unterliegen aber auch der sogenannten Peierls-Verzerrung [35] infolge Metallpaarbildung. Eine andere Möglichkeit zur Erzielung kurzer Metall-Metall-Abstände bietet die Ausnutzung des Klammereffektes von Brückenliganden. Dies führt aber in der Regel zu dimeren Molekülen mit starken innermolekularen Metall-Metall-Wechselwirkungen.

2.1. Erste Ansätze und ein Konzept: Scandium(III)-acetat und Eisen(III)-acetat

Aus der Fülle der bisher untersuchten Carboxylat-Komplexe ragt das Scandium(III)-acetat in zweierlei Hinsicht heraus. Erstens ist es das einzige Metall(III)-carboxylat, von dem eine gesicherte Struktur vorliegt [23] und zweitens entspricht diese Struktur der Kolumnarstruktur des TiI_3-Typs, ist also polymer (Abb. 5). Da Scandium(III) eine abgeschlossene Edelgasschale aufweist und somit über keine ungepaarten d-Elektronen verfügt, sind in dieser Verbindung keine Metall-Metall-Wechselwirkungen möglich. Desweiteren ist der Abstand der Scandiumatome mit 443 pm sehr lang.

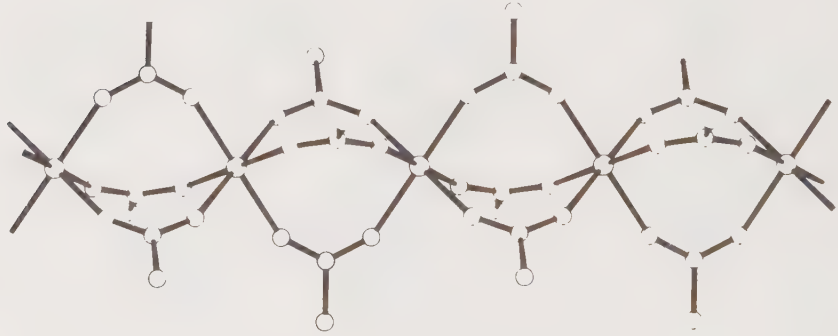


Abb. 5: Ausschnitt aus der polymeren Kettenstruktur des Scandium(III)-acetats [23]

Deshalb sollte zunächst untersucht werden, ob es möglich ist, analoge Verbindungen $M(RCOO)_3$ mit Übergangsmetallen darzustellen, die in der Oxidationsstufe +3 noch ungepaarte d-Elektronen besitzen. Der Carboxylat-Brückenligand dürfte dabei flexibel

genug sein, um eine Annäherung der Metallatome zu gestatten. Immerhin reichen die bekannten Metall-Metall-Abstände in Carboxylat-Komplexen von etwa 210 pm bis zu eben diesen 443 pm.

Einen ersten Ansatzpunkt bietet das von Paul und Mitarbeitern als polymere Verbindung beschriebene Eisen(III)-acetat $Fe(CH_3COO)_3$ [24]. Es wird aus wasserfreiem Eisen(III)-chlorid und Silberacetat in absolutem THF dargestellt und mit DMSO aus dem Produktgemisch herausgelöst. Das experimentelle magnetische Moment der röntgenamorphen Verbindung liegt bei Raumtemperatur mit 3,60 B.M. deutlich unter dem spin-only-Wert von 5.92 B.M. für high-spin-Fe^{3+} und kann durch antiferromagnetische Kopplungen der Eisenionen erklärt werden. Die Lagen der CO_2-Valenzschwingungen im IR-Spektrum zeigen, daß sowohl überbrückende als auch chelatartig gebundene Acetatgruppen auftreten. Dabei müssen alle Eisenionen gleichartig koordiniert sein, da im Mößbauerspektrum nur ein Signal zu beobachten ist [36]. Die Züchtung von Einkristallen durch Eindampfen des Lösungsmittels oder durch Diffusionsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln blieb jedoch erfolglos.

Auch die analoge Umsetzung mit dem eine Periode tiefer stehenden homologen Ruthenium, dessen 4d-Orbitale aufgrund ihrer Größe besser für Metall-Metall-Wechselwirkungen geeignet sind, führte zu einer röntgenamorphen Verbindung [37].

Da bei dieser Verbindungsklasse aus IR-Spektren, Mößbauerspektren, Elementaranalysen und Bestimmungen des magnetischen Momentes keine gesicherten Strukturvorschläge abgeleitet werden können, kommt der Synthese von Einkristallen, welche eine Strukturaufklärung auf röntgenographischem Wege erlauben, entscheidende Bedeutung zu.

So bleibt als Variationsmöglichkeit die Verwendung eines anderen Carboxylatliganden, der die Kristallisationsfähigkeit erhöht. Als geeignet erweisen sich hier Benzoationen. Ihre scheibenförmigen Phenylringe lassen sich gut übereinanderstapeln, wobei durch Van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den π-Systemen eine zusätzliche Stabilisierung erfolgen kann. Die Einstellung der Phenylringe in die jeweils günstigste Orientierung wird durch ihre relativ leichte Verdrehbarkeit gegenüber der Ebene der Carboxylatfunktion unterstützt.

Der erste zu untersuchende Syntheseweg lautet daher:

$$MCl_3 + 3AgC_6H_5COO \longrightarrow M(C_6H_5COO)_3 + 3AgCl$$

Eine andere leicht zugängliche Klasse von Ausgangsverbindungen zur Synthese von Metall(III)-carboxylat-Komplexen bilden die Metall(III)-acetylacetonate $M(acac)_3$. Bei ihrer Umsetzung mit Benzoesäure sollte die Benzoesäure als die stärkere Säure das Acetylaceton aus seinem Salz verdrängen und ihrerseits am Metallatom koordinieren, sodaß der zweite mögliche Syntheseweg folgendermaßen formuliert werden kann:

$$M(acac)_3 + 3C_6H_5COOH \longrightarrow M(C_6H_5COO)_3 + 3Hacac$$

2.2. Die Optimierung der Präparation und der Kristallzucht

Der von den Metall(III)-chloriden ausgehende Syntheseweg führte auch mit den Benzoationen anstelle der Acetationen zu röntgenamorphen Verbindungen. Kristallisationsversuche blieben wiederum erfolglos.

Die Umsetzungen von Metall(III)-acetylacetonaten mit Benzoesäure verliefen, in Lösung ausgeführt, ebenfalls negativ. Aus der eingeengten Lösung fiel die Ausgangsverbindung unverändert aus. Dies bedeutete, daß das zweifelsohne gebildete Acetylaceton aus dem Reaktionssystem entfernt werden mußte, um das Gleichgewicht auf die rechte Seite zu verschieben. Bei einem Siedepunkt des Acetylacetons von 139°C geschieht dies am besten durch Destillation. Auf das hierfür eigentlich notwendige hochsiedende Lösungsmittel wurde verzichtet, da die bis dahin durchgeführten Kristallisationsversuche aus Lösung ergebnislos geblieben waren. Hingegen erwiesen sich drei Eigenschaften der Benzoesäure als äußerst zweckdienlich:

- Benzoesäure schmilzt bei 122,4°C und siedet erst bei 249°C, ist also in einem relativ großen Temperaturbereich flüssig.
- Die eingesetzten Metall(III)-acetylacetonate sind in geschmolzener Benzoesäure löslich.
- Benzoesäure sublimiert ab etwa 100°C bei Atmosphärendruck.

Hierdurch ist es möglich, die Produkte in reiner Form zu präparieren. Das Metall(III)-acetylacetonat und die Benzoesäure werden in einem Molverhältnis von etwa 1 : 60 zusammengeschmolzen. Das entstehende Acetylaceton destilliert innerhalb weniger Stunden ab. Die überschüssige Benzoesäure sublimiert in einem Zeitraum von zwei bis drei Tagen langsam ab und im Reaktionsgefäß bildet sich der Metallbenzoat-Komplex. Überraschenderweise entsteht in einigen Fällen die Verbindung in Form von Einkristallen. In jedem Fall gelingt aber die Präparation von mikrokristallinen Pulvern. Durch Variation der Reaktionsparameter

- Temperatur (von 122 bis 250°C)
- Druck (Durchführung der Reaktion bei Normaldruck oder unter Vakuum)
- Zeit (ist über die Größe des Ansatzes steuerbar)

können von fast allen Verbindungen Einkristalle erhalten werden.

Im Verlauf der Doktorarbeit wurden die Untersuchungen auf Metall(II,III)-, Metall(II)- und Metall(I)-benzoat-Komplexe ausgedehnt. Neben den Metall(III)-acetylacetonaten wurden deshalb auch Metallcarbonate, Metalloxide und Metallcarbonyle als Ausgangsverbindungen eingesetzt. Diese reagieren ebenso zu Metallbenzoat-Komplexen unter Freisetzung von CO_2 und H_2O, bzw. H_2O bzw. H_2 und CO. In Tabelle 1 sind alle Verbindungen aufgeführt, die mit geschmolzener Benzoesäure zur Reaktion gebracht wurden und deren Reaktionsprodukte im folgenden diskutiert werden.

Tab. 1: Liste der Ausgangsverbindungen, die mit geschmolzener Benzoesäure zur Reaktion gebracht wurden.

$Sc_2(CO_3)_3$	$Fe(acac)_3$	$Co(acac)_3$		
		$CoCO_3$	$NiCO_3$	$CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2$
				Cu_2O
	$Ru(acac)_3$			Ag_2CO_3
	$Ru_3(CO)_{12}$			

2.3. Scandium(III)-benzoat $Sc(C_6H_5COO)_3$: das Analogon zum Scandium(III)-acetat

Nachdem der Wechsel vom Acetat- zum Benzoatliganden die Kristallisationsfähigkeit der Metallcarboxylat-Komplexe entscheidend verbessert hatte, war es naheliegend, zunächst das Scandium(III)-benzoat darzustellen und seine Struktur mit der des Scandium(III)-acetats zu vergleichen.

Dazu wird Scandium(III)-carbonat bei 150°C mit Benzoesäure umgesetzt. Das entstehende hellbraune Produkt wird zur Reinigung in einer evakuierten Glasampulle bei 175°C aus Benzoesäure umkristallisiert. Hierbei bilden sich neben einem dunkelbraunen Schmelzrückstand reinweiße, mikrokristalline Nädelchen von Scandium(III)-benzoat. Die Züchtung von genügend großen Einkristallen für eine Kristallstrukturanalyse gelingt jedoch nicht.

Scandium(III)-benzoat ist unlöslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln. In DMF und DMSO löst es sich erst beim Erwärmen. Die CO_2-Valenzschwingungen liegen mit $\nu_{as} = 1520\ cm^{-1}$ und $\nu_s = 1418\ cm^{-1}$ etwas langwelliger als beim Scandium(III)-acetat (1546 und 1460 cm^{-1} [23]), lassen aber bei einer Differenz von 102 cm^{-1} eindeutig auf eine überbrückende Koordination der Benzoatliganden schließen.

Alle aus der Zählrohraufnahme erhaltenen Reflexe können unter der Annahme eines triklinen Kristallsystems indiziert werden. Eine Verfeinerung der Gitterkonstanten (Tab. 2) mit 23 Reflexen ergibt für die Winkel α und γ Werte, die nahe beim rechten Winkel liegen. Die Metrik deutet also auf das Vorliegen eines monoklinen Kristallsystems hin. Beweisen läßt sich dies nicht, da die Symmetrie der Kristalle aufgrund ihrer geringen Größe nicht untersucht werden kann. Die Auslöschungsbedingungen für zentrierte Elementarzellen, Gleitspiegelebenen und Schraubenachsen werden nicht erfüllt.

Tab. 2: Kristalldaten von $Sc(C_6H_5COO)_3$

Formel:	$ScC_{21}H_{15}O_6$	
Molmasse:	408.30 g/mol	
Kristallsystem:	triklin oder monoklin	
mögliche Raumgruppen:	P1, P$\bar{1}$, P2	
Gitterkonstanten:	a = 2082,8±1,5 pm	$\alpha = 90{,}13 \pm 0{,}06°$
	b = 1059,3±1,0 pm	$\beta = 98{,}46 \pm 0{,}08°$
	c = 956,8±0,9 pm	$\gamma = 90{,}21 \pm 0{,}08°$
Zellvolumen:	$V = 2088 \cdot 10^6\ pm^3$	
Formeleinheiten:	Z = 4	
röntgenographische Dichte:	$\varrho_x = 1{,}297\ g/cm^3$	

Deshalb verbleiben als mögliche Raumgruppen P1 oder P$\bar{1}$ des triklinen und P2, Pm oder P2/m des monoklinen Kristallsystems.

Für die polymere Natur des Scandium(III)-benzoats sprechen sowohl seine Unlöslichkeit als auch die Lagen der CO_2-Valenzschwingungsbanden. Deshalb soll untersucht werden, ob in der gefundenen Elementarzelle die Anordnung von polymeren Ketten möglich ist. Unter der Voraussetzung, daß die Ketten parallel zu einer Gitterkonstanten verlaufen, kommt hierfür die c-Achse in Frage. Ihre halbe Länge entspricht dann dem Scandium-Scandium-Abstand, der somit 478,4 pm beträgt. Dieser Wert ist durchaus vergleichbar mit dem Abstand von 443 pm im Scandium(III)-acetat [23], wenn man bedenkt, daß die räumlich anspruchsvolleren Phenylgruppen die Kette etwas strecken.

Wird ein Scandiumatom willkürlich in den Ursprung der Elementarzelle gesetzt, so ergibt sich für das nächste Scandiumatom in dieser Kette die Lage 0, 0, 1/2. Da die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle Z = 4 beträgt, werden zwei weitere Scandiumatome auf die Lagen 1/2, 1/2, 0 und 1/2, 1/2, 1/2 plaziert. Um den Platzbedarf einer Kette zu veranschaulichen, werden um die Lagen der Scandiumatome senkrecht zur Projektionsrichtung z Kreise mit einem Radius geschlagen, der dem Abstand des äußersten Phenylprotons von der polymeren Achse entspricht. Aus der Geometrie der Benzoatgruppe läßt sich dieser Abstand zu etwa 750 pm abschätzen. Man erhält so eine Anordnung von sich schneidenden Kreisen, bzw. unter Hinzunahme der dritten Dimension eine Stabpackung, die von der idealen hexagonal dichtesten Stabpackung, wie sie im Scandium(III)-acetat mit der Raumgruppe $P6_3/mcm$ vorliegt, nur im Achsenverhältnis a : b = 1,97 (ideal 1,732) und im Winkel $\beta = 98{,}5°$ (ideal 90°) etwas abweicht. Die auf gleicher Höhe z liegenden Benzoatgruppen erscheinen in der Projektion als stilisierte "Mercedessterne", die unter Wahrung der Translationssymmetrie so angeordnet werden müssen, daß sie sich gegenseitig nicht berühren. Diese Bedingung ist in der in Abb. 6 gezeichneten Orientierung optimal erfüllt. Als Symmetrieelemente sind jetzt nur noch Inversionszentren in den Scandiumatomen (trikline Raumgruppe P$\bar{1}$) oder zweizählige Drehachsen parallel b in der Höhe 1/4 (monokline Raumgruppe P2 in nicht konventionsgemäßer Aufstellung) möglich.

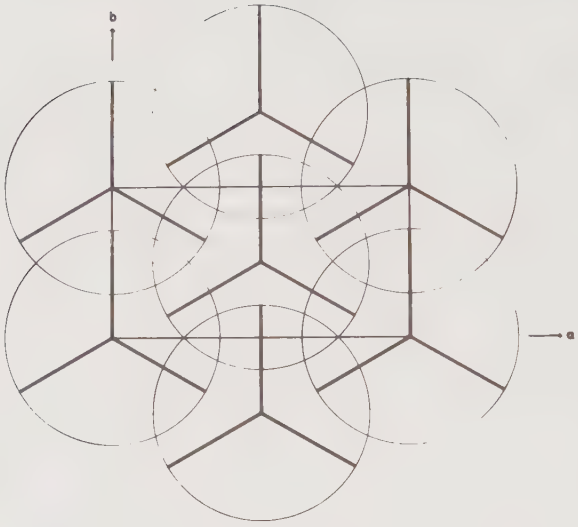


Abb. 6: Strukturvorschlag für Scandium(III)-benzoat

Die Projektion längs der polymeren Achse auf die a,b-Ebene zeigt die Anordnung der auf gleicher Höhe z liegenden Benzoatgruppen. Die Verwandtschaft zur hexagonal dichtesten Stabpackung ist gut zu erkennen.

2.4. Die Eisenbenzoate

Die Umsetzung von Eisen(III)-chlorid mit Silberbenzoat in absolutem THF ergibt in nahezu quantitativer Ausbeute röntgenamorphes Eisen(III)-benzoat, das im Gegensatz zu Eisen(III)-acetat in THF gut löslich ist.

Die Darstellung von mikrokristallinem Eisen(III)-benzoat aus $Fe(acac)_3$ in geschmolzener Benzoesäure gelingt nur unter zwei Voraussetzungen. Erstens darf die Reaktionstemperatur nicht über 130°C ansteigen, da sonst die Eisenionen von der Oxidationsstufe +3 nach +2 reduziert werden. Und zweitens darf die Reaktionszeit höchstens zwei Tage betragen. Bei längerer Reaktionsdauer (größerem Ansatz) entsteht ein Gemisch aus Eisen(III)- und Eisen(II)-benzoat. Wird die Schmelzreaktion bei 150°C durchgeführt, bildet sich Eisen(II)-benzoat. Daneben wachsen einige wenige Kristalle eines Eisen(II)-benzoat-acetylacetonat-Komplexes (Abb. 7).

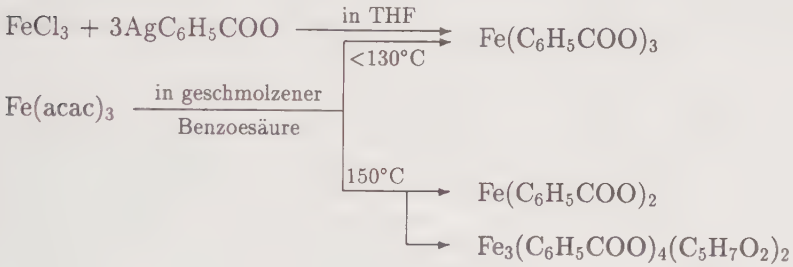


Abb. 7: Reaktionsschema zur Darstellung von Eisenbenzoat-Komplexen

2.4.1. Eisen(III)-benzoat $Fe(C_6H_5COO)_3$: röntgenamorph und mikrokristallin

Die auf naßchemischem Wege dargestellte röntgenamorphe Form des Eisen(III)-benzoats und die aus der Schmelze gewonnenen rotbraunen Kriställchen sind zunächst auf Identität zu untersuchen. Beide Substanzen lösen sich gut in Aceton, THF, DMF oder DMSO, sind aber schlecht löslich in Toluol und unlöslich in Wasser.

Im IR-Spektrum tauchen im Bereich der CO_2-Valenzschwingungen jeweils vier Banden auf. Davon stimmen die symmetrische und eine antisymmetrische Schwingung beider Substanzen in der Lage ihrer Maxima überein, während bei den beiden anderen antisymmetrischen Schwingungen eine etwas größere Abweichung zu verzeichnen ist (Tab. 3). Ansonsten unterscheiden sich die IR-Spektren nicht, sodaß die erwähnten Abweichungen mit der unterschiedlichen Kristallinität der Proben erklärt werden können. Auf jeden Fall zeigen die Abstände der antisymmetrischen von der symmetrischen CO_2-Valenzschwingungsbande das Vorliegen von sowohl überbrückenden als auch einzähnig koordinierenden Benzoatgruppen an.

Die Mößbauerspektren sind im Rahmen der Fehlergrenzen identisch (Tab. 3). Die Isomerieverschiebung liegt mit 0,435 mm/s im für Fe^{3+} charakteristischen Bereich. Da nur ein zum Dublett aufgespaltenes Signal auftritt, müssen alle Eisenionen gleichartig koordiniert sein. Die Quadrupolaufspaltung weist auf eine leicht verzerrte, oktaedrische Umgebung der Eisenionen hin.

Identische Ergebnisse liefern auch die DTA/DTG-Untersuchungen. Danach erfolgt die Zersetzung in vier leicht endothermen Schritten (Tab. 3). Im Rückstand konnte anhand einer Zählrohraufnahme die Bildung von Magnetit nachgewiesen werden. Die in den jeweiligen Temperaturbereichen auftretenden Massenverluste lassen sich jedoch nicht der Abspaltung vollständiger Benzoatgruppen zuordnen.

Die magnetische Suszeptibilität gehorcht zwischen -150 und 130°C relativ gut dem Curie-Weiß'schen Gesetz. Die Curie-Weiß'sche Konstante ist mit Θ = -380 K betragsmäßig sehr groß (Tab. 3). Das magnetische Moment eines Eisenions beträgt bei Raumtemperatur 3,01 B.M., liegt also weit unter dem spin-only-Wert von 5,92 B.M. für high-spin Fe^{3+}. Als Erklärung kommen antiferromagnetische Kopplungen zwischen den Eisenionen in Betracht. Diese sind aber nicht als kooperative Phänomene im Sinne von Antiferromagnetismus bei Festkörperverbindungen zu verstehen. Vielmehr stehen zwei oder auch mehr Eisenionen innermolekular in direkter Austauschwechselwirkung miteinander, wobei die koppelnden Einheiten eine statistische Orientierung der resultierenden Momente aufweisen. Hierdurch wird auch die Befolgung des Curie-Weiß'schen Gesetzes plausibel. Im basischen Eisen(III)-benzoat $Fe_3O(C_6H_5COO)_6(H_2O)_3(C_6H_5COO)\cdot 6H_2O$ [38] mit cyclisch trimerer Struktur findet sich dieselbe Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität. Das magnetische Moment beträgt hier 3,39 B.M. bei Raumtemperatur.

Die aus der Zählrohraufnahme erhaltenen Reflexe können indiziert werden. Es resultiert eine relativ große monokline Elementarzelle, welche acht Formeleinheiten $Fe(C_6H_5COO)_3$ enthält (Tab. 3).

Aufgrund der Untersuchungsergebnisse ist ein eindeutiger Strukturvorschlag für Eisen(III)-benzoat nicht möglich. Denkbar und mit allen Fakten vereinbar ist eine vierfach Benzoat-überbrückte dimere Struktur mit zwei zusätzlichen einzähnig gebundenen Benzoatgruppen in den axialen Positionen, die auch für das Vanadium(III)-acetat zutreffen soll [25].

Tab. 3: Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungsmethoden an $Fe(C_6H_5COO)_3$.
* Zum Vergleich sind Daten von $Fe_3O(C_6H_5COO)_6(H_2O)_3(C_6H_5COO)\cdot 6H_2O$ [38] aufgeführt.

IR-Spektroskopie

Lage der CO_2-Valenzschwingungsbanden in cm^{-1}

	$Fe(C_6H_5COO)_3$ amorph			$Fe(C_6H_5COO)_3$ kristallin			Vergleich*	
ν_{as}	1692	1567	1525	1680	1570	1512	1568	1525
ν_s			1412			1410		1415
$\Delta\nu$	280	155	113	270	160	102	153	110

Mößbauerspektroskopie

	$Fe(C_6H_5COO)_3$ amorph	$Fe(C_6H_5COO)_3$ kristallin	Vergleich*
Isomerieverschiebung δ	0,435 mm/s	0,437 mm/s	0,420 mm/s
Quadrupolaufspaltung ΔE_Q	0,501 mm/s	0,495 mm/s	0,480 mm/s
Halbwertsbreite lw	0,18 mm/s	0,18 mm/s	0,18 mm/s

DTA/DTG

Maxima in DTG in °C:	157	229	310	414
abgespaltene Massen in %:	11,74	6,89	13,85	20,51

Endtemperatur: 600°C
Rückstand enthält Fe_3O_4

Messung der magnetischen Suszeptibilität

Temperaturbereich: -150° bis +130°

	$Fe(C_6H_5COO)_3$	Vergleich*
magnetisches Moment bei RT	3,01 B.M.	3,39 B.M.
Curie-Weiß'sche Konstante Θ	-380 K	-274 K

Zählrohraufnahme

Formel:	$FeC_{21}H_{15}O_6$
Molmasse:	419,19 g/mol
Kristallsystem:	monoklin
Bravaistyp:	P
Gitterkonstanten:	a = 2790,8±4,5 pm
	b = 1504,2±2,8 pm
	c = 1150,8±2,6 pm
	β = 103,54±0,14°
Zellvolumen:	$V = 4696\cdot 10^6$ pm^3
Formeleinheiten:	Z = 8
röntgenographische Dichte:	ϱ_x = 1,334 g/cm^3

2.4.2. Eisen(II)-benzoat $Fe(C_6H_5COO)_2$: polykristalline Nadeln

Bei der Schmelzreaktion entsteht Eisen(II)-benzoat in Form von schwarzgrünen Nadeln. Buerger-Aufnahmen zeigen jedoch, daß es sich um keine Einkristalle handelt. Die Nadeln sind nämlich parallel zu einer Fläche in dünne, unter dem Mikroskop kaum zu erkennende Schichten aufgespalten.

Eisen(II)-benzoat ist unlöslich in Wasser, Methanol oder Toluol. In Aceton, THF, DMF oder DMSO löst es sich nur unter Zersetzung.

Die CO_2-Valenzschwingungsbanden deuten aufgrund des Abstandes der antisymmetrischen von den beiden symmetrischen auf zwei unterschiedliche, aber überbrückende Koordinationsarten der Benzoationen hin (Tab. 4).

Im Mößbauerspektrum erhält man zwei Signale, ein Singulett und ein Dublett, die beide im für Fe^{2+} typischen Bereich liegen (Tab. 4). Die Intensitäten der beiden Signale sind etwa gleich groß , sodaß die zwei Sorten Eisenionen im Verhältnis 1 : 1 vorliegen Die fehlende Quadrupolaufspaltung beim Singulett bedeutet, daß die betreffenden Eisenionen praktisch ideal oktaedrisch koordiniert sind, während die große Aufspaltung beim Dublett auf eine stark verzerrte Koordination hinweist.

Die thermische Zersetzung von Eisen(II)-benzoat erfolgt in zwei endotherm verlaufenden Schritten (Tab. 4). Der zweite Schritt liegt bei derselben Temperatur von 415°C wie der letzte Schritt bei der Zersetzung von Eisen(III)-benzoat. Im Rückstand läßt sich neben Magnetit auch Wüstit röntgenographisch nachweisen. Die Massenverluste können wiederum nicht mit der Abspaltung einzelner Benzoatgruppen korreliert werden.

Für high-spin Fe^{2+} beträgt der spin-only-Wert des magnetischen Momentes 4,90 B.M.. Dieser Wert wird im Eisen(II)-benzoat nicht ganz erreicht. Bei Raumtemperatur erhält man ein magnetisches Moment von 4,60 B.M. (Tab. 4). Im gemessenen Temperaturbereich von -150 bis 150°C wird das Curie-Weiß'sche Gesetz sehr gut befolgt. Die Curie-Weiß'sche Konstante ist mit Θ = -8 K klein. Es ist also davon auszugehen, daß die Eisenatome nicht miteinander wechselwirken.

Die aus einer Zählrohraufnahme erhaltenen Reflexe lassen sich monoklin indizieren. Die Gitterkonstanten (Tab. 4) sind vergleichbar mit denen des später besprochenen polymeren Kobalt(II)-benzoats in primitiver Aufstellung. Überhaupt zeigt ein Vergleich dieser beiden Substanzen, was Kristallform, Löslichkeit und IR-Spektren anbelangt, gute Übereinstimmungen (Tab. 4). Auch die beiden unterschiedlich koordinierten Metallatome werden im Mößbauerspektrum richtig wiedergegeben. Deshalb ist für das Eisen(II)-benzoat eine ähnliche polymere Struktur mit einem Eisen-Eisen-Abstand zwischen 300 und 350 pm sehr wahrscheinlich.

Tab. 4: Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungsmethoden an $Fe(C_6H_5COO)_2$. Zum Vergleich sind Daten von $Co(C_6H_5COO)_2$ mitaufgeführt.

IR-Spektroskopie

Lage der CO_2-Valenzschwingungsbanden in cm^{-1}

	$Fe(C_6H_5COO)_2$		$Co(C_6H_5COO)_2$	
ν_{as}	1544		1522	
ν_s	1410	1378	1411	1380
$\Delta\nu$	134	166	111	142

Mößbauerspektroskopie

	Dublett	Singulett
Isomerieverschiebung δ	0,840 mm/s	0,804 mm/s
Quadrupolaufspaltung ΔE_Q	1,610 mm/s	—
Halbwertsbreite lw	0,127 mm/s	0,126 mm/s

DTA/DTG

Maxima in DTG in °C:	276	415
abgespaltene Massen in %:	13,17	46,50

Endtemperatur: 600°C

Rückstand enthält Fe_3O_4 und $Fe_{1-x}O$

Messung der magnetischen Suszeptibilität

Temperaturbereich	-150° bis +150°
magnetisches Moment bei RT	4,60 B.M.
Curie-Weiß'sche Konstante Θ	-8 K

Zählrohraufnahme

Formel:	$FeC_{14}H_{10}O_4$	$CoC_{14}H_{10}O_4$
Molmasse:	298,08 g/mol	301,17 g/mol
Kristallsystem:	monoklin	monoklin
Bravaistyp:	P	primitiv aufgestellt
Gitterkonstanten:	a = 1239,1±1,6 pm	a = 1045,3 pm
	b = 1059,4±2,7 pm	b = 1120,7 pm
	c = 1063,0±1,6 pm	c = 1120,7 pm
		α = 101,78°
	β = 104,10±0,10°	β = 94,85°
		γ = 94,85°
Zellvolumen:	V = 1353·10^6 pm^3	V = 1278·10^6 pm^3
Formeleinheiten:	Z = 4	Z = 4
röntgenographische Dichte:	ϱ_x = 1,463 g/cm^3	ϱ_x = 1,566 g/mol

2.4.3. Eisen(II)-benzoat-acetylacetonat $Fe_3(C_6H_5COO)_4(C_5H_7O_2)_2$: eine polymere lineare Metallkette

Bei einem Ansatz zur Darstellung des Eisen(II)-benzoats entstanden als Nebenprodukt einige rote Kristallnädelchen, die mittels Kristallstrukturanalyse als gemischter Eisen(II)-benzoat-acetylacetonat-Komplex $Fe_3(C_6H_5COO)_4(C_5H_7O_2)_2$ identifiziert werden konnten (Tab. 5). Die Bildung dieses Komplexes ist erstaunlich, da bei einer Reaktionstemperatur von 150°C in der Benzoesäureschmelze der Siedepunkt des Acetylacetons bereits überschritten ist. Infolge der geringen Substanzmenge konnten neben der Strukturaufklärung keine weiteren Untersuchungen vorgenommen werden.

$Fe_3(C_6H_5COO)_4(C_5H_7O_2)_2$ bildet polymere Kettenmoleküle, in denen eine nahezu lineare Anordnung von Eisenatomen in der Abfolge Fe1, Fe2, Fe2, Fe1, Fe2, Fe2... vorliegt (Abb. 8). Die Eisen-Eisen-Abstände sind mit Fe1-Fe2 = 341,9 pm und Fe2-Fe2 = 336,2 pm etwa gleich groß. Die Benzoatgruppen verbinden paarweise benachbarte Eisenatome Fe1 und Fe2 miteinander in syn-syn-Konformation, während die Acetylacetonatgruppen jeweils ein Fe1-Atom mit dem übernächsten Fe2-Atom in anti-anti-Konformation verbrücken und gleichzeitig als Chelatligand auf das dazwischenliegende Fe2-Atom wirken. Hieraus resultiert für die Fe1-Atome eine oktaedrische Koordination von vier Benzoat- und zwei Acetylacetonat-Sauerstoffatomen. Ungewöhnlich für Eisen(II)-Verbindungen ist die aus zwei Benzoat- und drei Acetylacetonat-Sauerstoffatomen gebildete trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre der Fe2-Atome. Betrachtet man nur diese Koordinationspolyeder, so erfolgt deren Verknüpfung zur Kette über die gegenüberliegenden Ecken der Oktaeder mit den axialen Ecken der durch eine gemeinsame, nicht äquatoriale Kante zu Doppelpolyedern verbundenen trigonalen Bipyramiden (Abb. 8).

Tab. 5: Kristalldaten von $Fe_3(C_6H_5COO)_4(C_5H_7O_2)_2$

Formel:	$Fe_3C_{38}H_{34}O_{12}$	
Molmasse:	850,23 g/mol	
Kristallsystem:	triklin	
Raumgruppe:	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten:	a = 1016,0±0,3 pm	α = 92,68±0,02°
	b = 1099,9±0,2 pm	β = 105,67±0,02°
	c = 969,8±0,2 pm	γ = 117,57±0,02°
Zellvolumen:	V = $906{,}1 \cdot 10^6$ pm^3	
Formeleinheiten:	Z = 1	
röntgenographische Dichte:	ϱ_x = 1,558 g/cm^3	

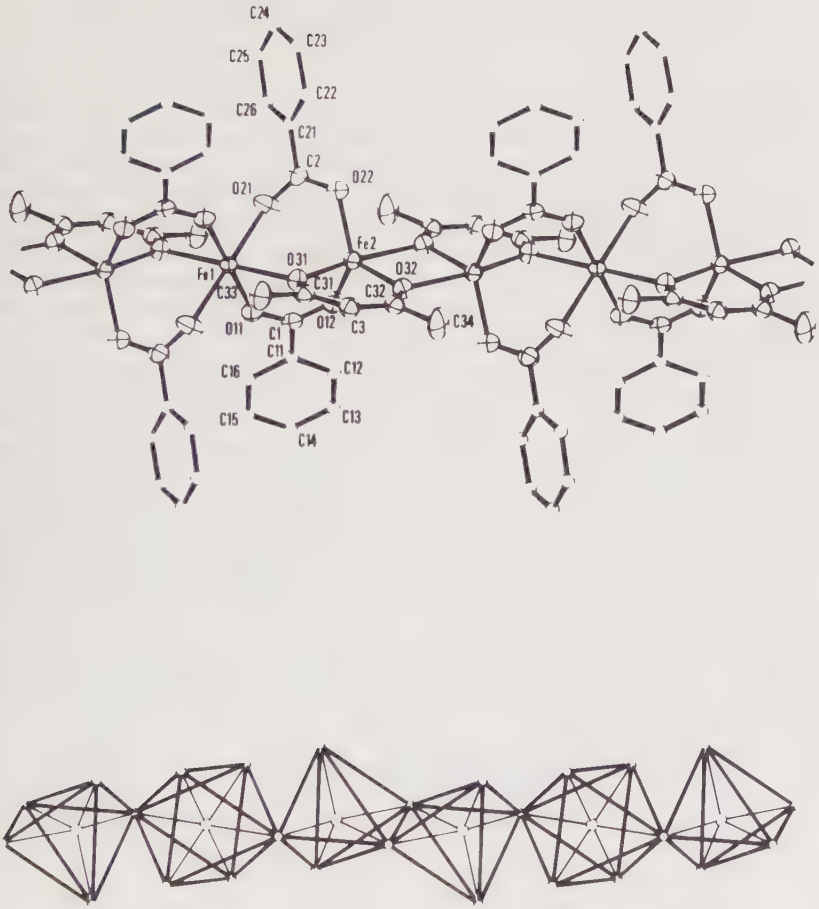


Abb. 8: Die Struktur des Eisen(II)-benzoat-acetylacetonats $Fe_3(C_6H_5COO)_4(C_5H_7O_2)_2$
oben: Ausschnitt aus einer polymeren Kette
unten: Verknüpfung der Koordinationspolyeder
(Oktaeder und trigonale Bipyramiden)

2.5. Kobalt(II)-benzoat $Co(C_6H_5COO)_2$: eine polymere Metall-Zick-Zack-Kette

Bei der Umsetzung von Kobalt(III)-acetylacetonat mit geschmolzener Benzoesäure bilden sich schöne, violette Kristallnadeln. Ihre Analyse zeigt jedoch, daß Kobalt in dieser Verbindung die Oxidationsstufe +2 besitzt. Die Reduktion des eingesetzten dreiwertigen Kobalts kann hier - im Gegensatz zur Synthese des Eisen(III)-benzoats - nicht unterbunden werden. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man anstelle des Acetylacetonats gleich zweiwertiges Kobalt in Form des Carbonats $CoCO_3$ einsetzt.

Kobalt(II)-benzoat ähnelt in seinen Eigenschaften dem schon besprochenen Eisen(II)-benzoat. Wie dieses löst es sich nur unter Zersetzung, wobei ein dunkler unlöslicher Bodensatz zurückbleibt.

Die Lagen der CO_2-Valenzschwingungsbanden im IR-Spektrum zeigen das ausschließliche Auftreten von Brückenbenzoatgruppen an (Tab. 6). Ab etwa 250°C beginnt bei der DTA/DTG-Untersuchung die Massenabspaltung. Sie erstreckt sich über einen weiten Bereich von 180 K mit einem Maximum bei 409°C in der DTG-Kurve (Tab. 6). Schon bei 271 und 296°C treten in der DTA-Kurve zwei Peaks auf, die, wie auch der Peak bei 409°C, einen endothermen Umwandlungsprozeß anzeigen. Der Massenverlust läßt sich nicht mit der Abspaltung von vollständigen Benzoationen erklären, sodaß hier wie bei den Eisenbenzoat-Komplexen die Zersetzung des Liganden vor seiner Ablösung vom Metallatom erfolgt. Als Rückstand wird mit einer Zählrohraufnahme elementares Kobalt nachgewiesen.

Tab. 6: Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungsmethoden an $Co(C_6H_5COO)_2$.

IR-Spektroskopie			
Lage der CO_2-Valenzschwingungsbanden in cm^{-1}			
	ν_{as}		1522
	ν_s	1411	1380
	$\Delta\nu$	111	142
DTA/DTG			
Maxima in DTG in °C:		409	
abgespaltene Massen in %:		57,08	
Endtemperatur: 600°C			
Rückstand enthält elementares Kobalt			
Messung der magnetischen Suszeptibilität			
Temperaturbereich		-160° bis +120°	
magnetisches Moment bei RT		4,29 B.M.	
Curie-Weiß'sche Konstante Θ		5 K	

Die magnetische Suszeptibilität befolgt im Temperaturbereich von -160 bis 120°C bei einer Konstanten $\Theta = 5$ K das Curie-Weiß'sche Gesetz. Das magnetische Moment eines Kobaltatoms beträgt bei Raumtemperatur 4,29 B.M. und liegt damit über dem spin-only-Wert von 3,87 B.M. (Tab. 6). Diese Abweichung findet durch die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung, die für den vorliegenden $^4T_{2g}$-Grundterm eine Temperaturabhängigkeit aufweist, ihre Erklärung. Eine magnetische Wechselwirkung zwischen den Kobaltatomen ist damit ausgeschlossen.

Kobalt(II)-benzoat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c. Die Gitterkonstanten wurden am Einkristalldiffraktometer aus 25 Reflexen hoher Intensität und hoher Beugungswinkel durch eine Ausgleichsrechnung bestimmt (Tab. 7). Die Verbindung besteht aus polymeren Kettenmolekülen, in denen die Metallatome bei einem Kobalt-Kobalt-Abstand von 314,5 pm und einem Winkel von 112,4° am Co2-Atom eine zick-zack-förmige Anordnung einnehmen (Abb. 9). Die Benzoatgruppen lassen sich in zwei unterschiedliche Sorten einteilen. Die einen verbrücken die Atome Co1 und Co2 in syn-syn-Konformation, die anderen verbinden paarweise die Atome Co1 untereinander in anti-anti-Konformation und koordinieren außerdem chelatartig am Atom Co2. Im Kobalt(II)-benzoat übernimmt also diese zweite Sorte von Benzoatgruppen die Koordinationsform, die bei dem zuvor besprochenen Eisen(II)-benzoat-acetylacetonat-Komplex von der Acetylacetonatgruppe ausgeübt wird. Die Spannweite der Benzoatgruppe fällt allerdings mit 522,7 pm wesentlich kleiner aus als die der Acetylacetonatgruppe (675,1 pm).

Während das Co1-Atom eine gewöhnliche oktaedrische Koordinationssphäre von sechs Sauerstoffatomen aufweist, ist das Koordinationspolyeder des Co2-Atoms interessanter. Die Winkel O-Co2-O variieren von 56,0 bis 119,5° und auch die Abstände Co2-O streuen mit Werten von 193,6, 202,6 und 254,0 pm sehr stark. Deshalb ist das resultierende, beträchtlich verzerrte Oktaeder besser als "bicapped tetrahedron" mit 4 + 2 - Koordination zu beschreiben (Abb. 10). Die Koordinationspolyeder sind über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft und zwar entsprechend der zick-zack-förmigen Anordnung der Kobaltatome über trans-ständige Kanten am Oktaeder und über skew-ständige Kanten am "bicapped tetrahedron" (Abb. 11).

Tab. 7: Kristalldaten von $Co(C_6H_5COO)_2$

Formel:	$CoC_{14}H_{10}O_4$
Molmasse:	301,17 g/mol
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	C2/c
Gitterkonstanten:	a = 1739,2±0,4 pm
	b = 1413,8±0,3 pm
	c = 1045,3±0,3 pm
	β = 96,26±0,02°
Zellvolumen:	V= $2555 \cdot 10^6$ pm^3
Formeleinheiten:	Z = 8
röntgenographische Dichte:	ϱ_x = 1,566 g/cm^3

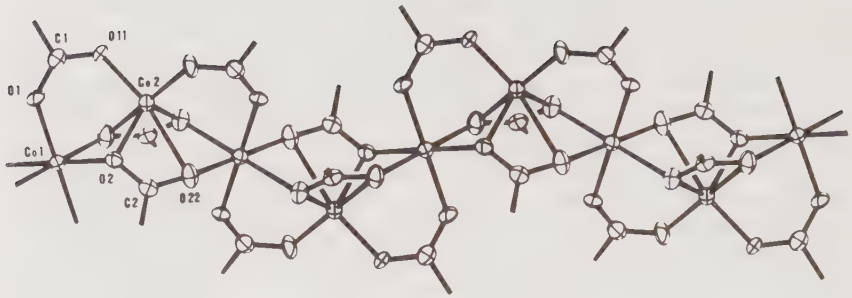


Abb. 9: Ausschnitt aus der polymeren Kettenstruktur des Kobalt(II)-benzoats $Co(C_6H_5COO)_2$. Die Phenylgruppen sind nicht eingezeichnet.

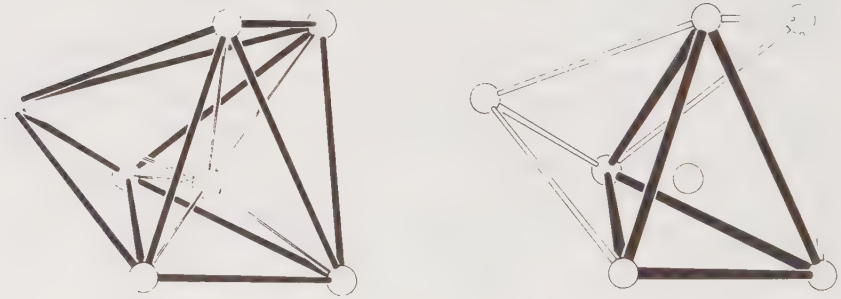


Abb. 10: Der Koordinationspolyeder des Kobaltatoms Co2
links: die Oktaederkanten sind hervorgehoben
rechts: die Tetraederkanten sind hervorgehoben

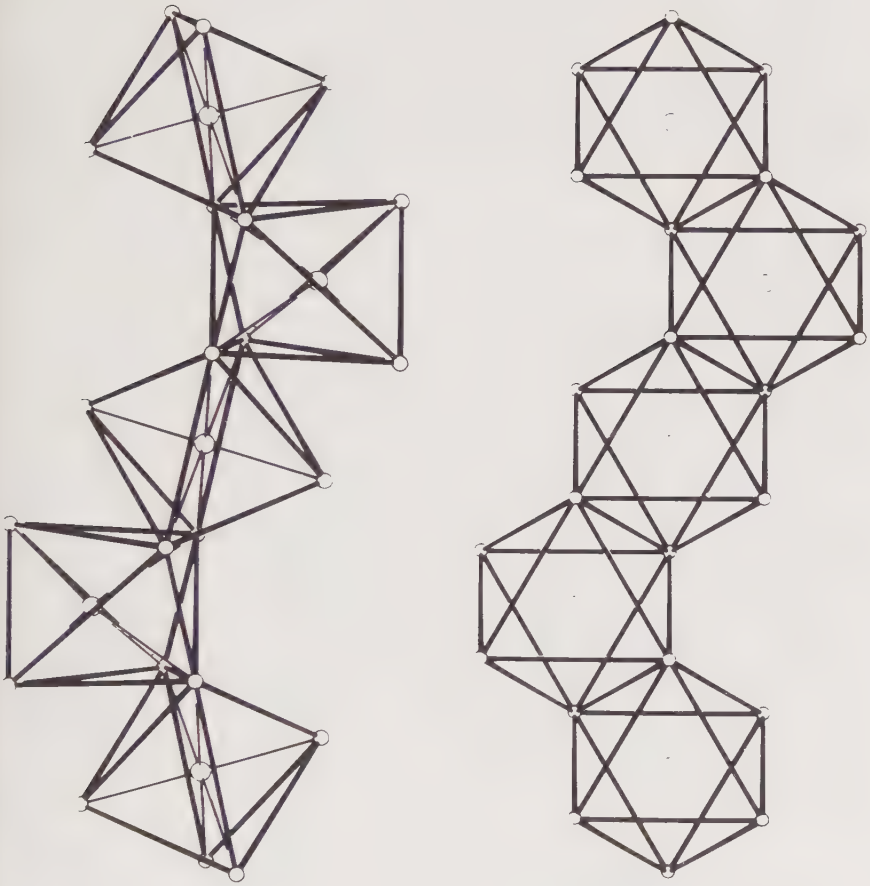


Abb. 11: links: Verknüpfung der Koordinationspolyeder (Oktaeder und "bicapped tetrahedra") zur polymeren Kette des Kobalt(II)-benzoats.

rechts: Zum Vergleich dieselbe Kantenverknüpfung mit idealen Oktaedern. In dieser Anordnung hydratisieren z.B. die Wassermoleküle die Natriumionen in Borax $[Na(H_2O)_4]_2[B_4O_5(OH)_4]$ und im Glaubersalz $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ [39].

2.6. Ein neues Konzept

Die Darstellung von reinen Metall(III)-carboxylat-Komplexen gelang bisher - von den hinsichtlich Metall-Metall-Wechselwirkung uninteressanten Scandiumcarboxylaten einmal abgesehen - nur mit den Metallen Eisen [24] und Vanadium [25]. Auch ohne das Vorliegen von Kristallstrukturanalysen kann von diesen Verbindungen mit Sicherheit gesagt werden, daß sie nicht die Struktur der Modellsubstanz Scandium(III)-acetat besitzen.

Zumindest ansatzweise wird dieser Strukturtyp jedoch von dem trimeren Komplex $Co_3(C_6H_5COO)_6L_2$, L = Chinolin, mit Kobalt in der Oxidationsstufe +2 verwirklicht [40]. Hier werden die drei linear angeordneten Kobaltatome über je drei Benzoatgruppen miteinander verbunden, sodaß das mittlere Kobaltatom eine oktaedrische Koordinationssphäre erhält. Die beiden äußeren Kobaltatome dagegen begnügen sich durch Anlagerung je einer Stickstoffbase mit tetraedrischer Koordination. Der Kobalt-Kobalt-Abstand beträgt 356 pm und ist damit, obwohl deutlich kleiner als der Scandium-Scandium-Abstand von 443 pm in der polymeren Kette, zu groß für eine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung.

Eine weitere Verringerung des Metall-Metall-Abstandes in diesem Strukturtyp ist aufgrund der folgenden Überlegungen kaum möglich. Im Scandium(III)-acetat gehört nämlich jedes Sauerstoffatom zu genau einem Scandiumatom. Die ScO_6-Oktaeder sind also nicht direkt miteinander verknüpft, sondern werden durch die Carboxylatbrücken auf einem Abstand von etwa 200 pm gehalten, der sich zu dem doppelt zu nehmenden Abstand Metall-Oktaederfläche von etwa 120 pm in jedem Fall addiert. Die Verringerung des Metall-Metall-Abstandes ist deshalb nur möglich, wenn es gelingt, die einzelnen Koordinationspolyeder über gemeinsame Ecken, Kanten oder noch besser Flächen miteinander zu verknüpfen. Und in der Tat liegen ja im TiI_3-Typ über gemeinsame Flächen verknüpfte Oktaeder vor.

Es soll nun untersucht werden, ob diese Art der Oktaederverknüpfung mit Carboxylatgruppen möglich ist.

2.6.1. Metall(I,II)-benzoate: über gemeinsame Flächen verknüpfte MO_6-Oktaeder?

Die direkte Verknüpfung von Koordinationspolyedern bedeutet für die Carboxylatgruppe, daß zumindest ein Sauerstoffatom an zwei Metallatome gebunden sein muß. So fungiert im Kobalt(II)-benzoat mit Kantenverknüpfung der Polyeder eine Benzoatgruppe sowohl als Chelatligand als auch als Brückenligand. Durch die Winkelung der Metallkette bleiben die Metall-Metall-Abstände jedoch über 300 pm. Dieselbe Koordi-

nationsweise zeigt die Acetylacetonatgruppe im Eisen(II)-benzoat-acetylacetonat. Aber auch hier bleibt der Metall-Metall-Abstand zu groß für eine direkte Wechselwirkung.

Werden die Oktaeder über Flächen miteinander verbunden, so sind die Voraussetzungen für Metall-Metall-Wechselwirkungen am ehesten gegeben. Der Acetylacetonatligand verwirklicht diese Verknüpfungsart tatsächlich in den Komplexen mit den zweiwertigen Metallen Nickel und Kobalt. Im trimeren Nickel(II)-acetylacetonat sind drei Oktaeder über gemeinsame Flächen miteinander verknüpft, während im tetrameren Kobalt(II)-acetylacetonat zwei Doppeloktaeder eine Kante gemeinsam haben (Abb. 12).

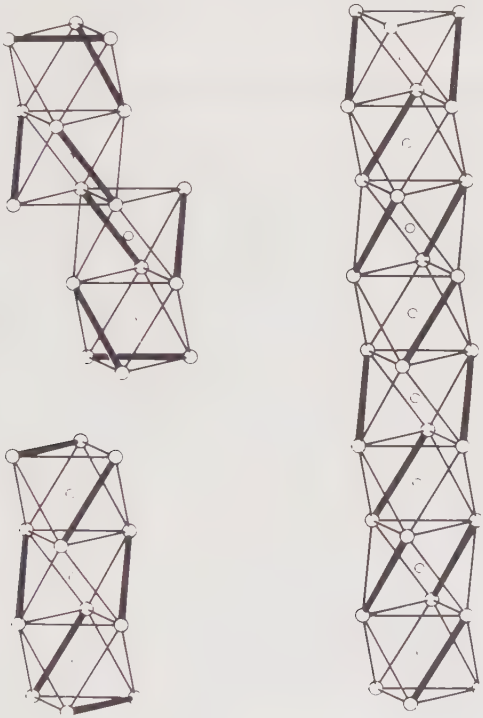


Abb. 12: links oben: die Struktur des Kobalt(II)-acetylacetonats $[Co(acac)_2]_4$
links unten: die Struktur des Nickel(II)-acetylacetonats $[Ni(acac)_2]_3$
rechts: Strukturvorschlag für ein polymeres Metall(I,II)-benzoat mit Flächenverknüpfung der Oktaeder.
Die dicken Balken symbolisieren die Liganden Acetylacetonat bzw. Benzoat.

Die Metall-Metall-Abstände betragen 289 pm im Nickel-Komplex [41] und 319 bzw. 357 pm im Kobalt-Komplex [42]. Wird anstelle des Acetylacetonats der Benzoatligand eingesetzt, wird im Kobalt(II)-benzoat jedoch die Kantenverknüpfung zur oben diskutierten Kette bevorzugt. Die entsprechende Nickelverbindung $Ni(C_6H_5COO)_2$ ist noch nicht bekannt.

Um nun eine polymere Kette mit Flächenverknüpfung analog zur TiI_3-Struktur zu erhalten, muß das Verhältnis Metall zu Benzoat auf 1 : 1,5 erniedrigt werden. Dies bedeutet eine formale Oxidationsstufe von +1,5 für das Metall. Dann wäre in Anlehnung an das Nickel(II)-acetylacetonat der in Abbildung 12 gezeigte Strukturvorschlag denkbar.

2.6.2. Versuche zur Darstellung von Metall(I,II)-benzoaten

Die formale Oxidationsstufe +1,5 kann erreicht werden, indem man äquimolare Mengen einer Metall(II)- und einer Metall(I)-Verbindung zur Reaktion bringt. Als zweiwertige Metalle werden Kupfer, Nickel, Kobalt und Eisen von der ersten sowie Ruthenium von der zweiten Übergangsmetallreihe eingesetzt. In Form der Metall(II)-carbonate bzw. der Metall(III)-acetylacetonate, die unter den Reaktionsbedingungen reduziert werden, lösen sie sich gut in der Benzoesäureschmelze. Die Auswahl an einwertigen Übergangsmetallen, die eine oktaedrische Koordinationssphäre auszubilden imstande sind, beschränkt sich auf Silber und Kupfer. Werden diese beiden als Silbercarbonat Ag_2CO_3 bzw. als Kupferoxid Cu_2O allein mit Benzoesäure umgesetzt, so entstehen die bereits auf anderem Wege dargestellten Verbindungen Silber(I)-benzoat und Kupfer(I)-benzoat. Die Silberverbindung besteht aus zweifach überbrückten Dimeren mit einem Silber-Silber-Abstand von 292 pm [43]. Dagegen bildet die Kupferverbindung ringförmige Tetramere mit Kupfer-Kupfer-Abständen von 271 bis 318 pm aus [10].

Allerdings lösen sich die einwertigen Ausgangsverbindungen in der Benzoesäure nicht zur homogenen Schmelze. Vielmehr erhält man eine Suspension, und auch das gebildete Benzoat ist in der Schmelze unlöslich. Dieser Unterschied in der Löslichkeit zwischen Metall(I)- und Metall(II)-benzoaten bewirkt, daß bei den Mischungsexperimenten zur Darstellung von Metall(I,II)-benzoaten die beiden Komponenten getrennt auskristallisieren, die erhoffte Verbindungsbildung also nicht stattfindet. Beim Einsatz der einwertigen Kupferverbindungen Cu_2O und CuC_6H_5COO wird außerdem die Oxidation zum Kupfer(II) beobachtet. Eine Mischung der verschiedenen zweiwertigen Metallbenzoate findet aber, von einer Ausnahme abgesehen, genausowenig statt.

Die Ausnahme tritt im System Kupfer-Nickel-Benzoat auf. Und zwar wachsen bei der Schmelzreaktion von Kupfer(I)-oxid mit der zuvor aus Nickel(II)-carbonat in Benzoesäure dargestellten Nickelbenzoat-Verbindung blaugrüne Kristalle der Zusammensetzung $CuNi(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$. Anstelle von Cu_2O kann mit demselben Erfolg das aus diesem dargestellte CuC_6H_5COO eingesetzt werden. Dagegen gelingt die Reaktion nicht, wenn bereits zweiwertiges Kupfer(II)-carbonat oder das daraus dar-

gestellte Kupfer(II)-benzoat verwendet werden. Ebensowenig darf anstelle der Nickelbenzoatverbindung Nickelcarbonat zur Reaktion gebracht werden. In allen diesen Fällen tritt keine Verbindungsbildung ein und die beiden Kupfer(II)- und Nickel(II)-benzoat-Komplexe liegen nebeneinander vor. Ihre Eigenschaften sowie die des gemischten Komplexes werden im folgenden Kapitel beschrieben.

2.7. Die Kupfer(II)- und Nickel(II)-benzoate $M_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$, $M_2 = Cu_2$, CuNi, Ni_2: Dimere des wohlbekannten Typs $M_2(RCOO)_4L_2$

Die bei der Schmelzreaktion von Kupfer(I)-oxid und der - aus Nickel(II)-carbonat in Benzoesäure dargestellten Nickel(II)-benzoat-Verbindung - entstandenen Einkristalle wurden mittels Röntgenbeugung untersucht (Tab. 8). Danach handelt es sich um dimere Moleküle der Zusammensetzung $CuNi(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$. Die beiden 260,7 pm voneinander entfernten Metallatome werden von vier Benzoatgruppen miteinander verbrückt. Durch die einzähnige Bindung je eines Benzoesäuremoleküls in den axialen Positionen werden die Koordinationssphären der Metallatome zum Oktaeder ergänzt. Die aciden Protonen der Benzoesäure bilden intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu Sauerstoffatomen der Benzoatgruppen aus (Abb. 13). Damit gehört dieser gemischte Kupfer-Nickel-benzoat-Komplex zu dem bei vielen Übergangsmetallen gefundenen Strukturtyp $M_2(RCOO)_4L_2$. So kristallisiert die Verbindung isotyp mit der entsprechenden Chrom(II)-verbindung [44], bei der ebenfalls als axialer Ligand die freie Carbonsäure fungiert. Weitere Beispiele für diesen Sonderfall sind der Kupfer(II)-acetat-Komplex $Cu_2(CH_3COO)_4(CH_3COOH)_2$ [45] und der entsprechende Chrom-Komplex [46].

Tab. 8: Kristalldaten von $CuNi(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ und $Cu_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$

Formel:	$CuNiC_{42}H_{32}O_{12}$	$Cu_2C_{42}H_{32}O_{12}$
Molmasse:	850,97 g/mol	855,80 g/mol
Kristallsystem:	monoklin	monoklin
Raumgruppe:	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Gitterkonstanten:	a = 1073,7±0,2 pm	a = 1069,7±1,0 pm
	b = 1167,0±0,2 pm	b = 1165,9±1,4 pm
	c = 1522,0±0,4 pm	c = 1529,6±1,6 pm
	β = 91,32±0,03°	β = 90,44±0,16°
Zellvolumen:	$V = 1907 \cdot 10^6$ pm^3	$V = 1908 \cdot 10^6$ pm^3
Formeleinheiten:	Z = 2	Z = 2
röntgenographische Dichte:	ϱ_x = 1,482 g/cm^3	ϱ_x = 1,489 g/cm^3

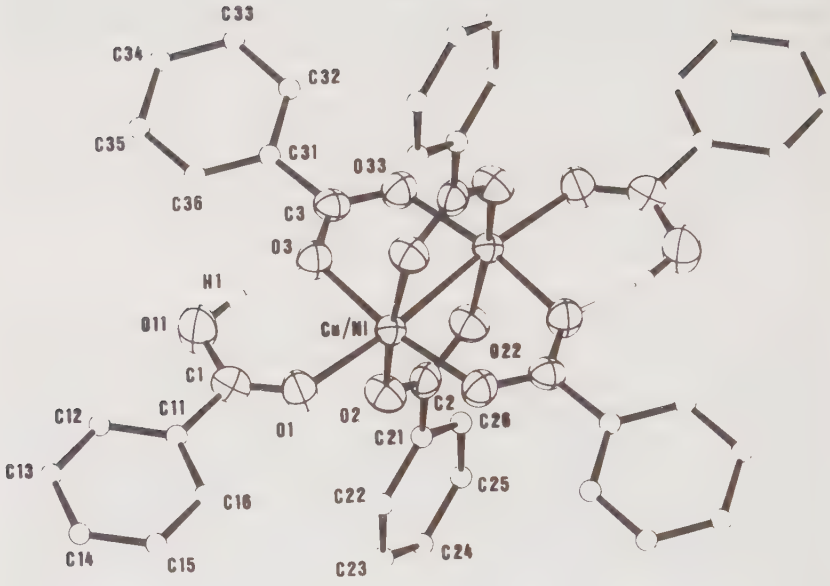


Abb. 13: Die Molekülstruktur des Kupfer-Nickel-benzoats $CuNi(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$

Es ist nun naheliegend, die beiden Benzoatkomplexe des Kupfers und des Nickels darzustellen und ihre Eigenschaften mit denen des gemischten Komplexes zu vergleichen. Während für die Kupfer-Verbindung dieselbe dimere Struktur $Cu_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ erwartet wird, scheint dies für die Nickel(II)-benzoat-Verbindung aus zwei Gründen nicht sicher zu sein. Betrachtet man nämlich das MO-Schema der Metall-Metall-Bindung in vierfach überbrückten Dimeren, so wären im Falle des Nickel(II) mit acht d-Elektronen alle bindenden und antibindenden Orbitale gemäß der Elektronenkonfiguration $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*4}\sigma^{*2}$ besetzt. Es würden also keine bindenden Kräfte resultieren und die Stabilität des bei völliger Spinpaarung diamagnetischen Dimers würde allein durch den Klammereffekt der Benzoatgruppen bewirkt. Solche Nickel(II)-Komplexe sind allerdings bisher nicht bekannt. Andererseits wäre es im Hinblick auf die oben besprochenen Ähnlichkeiten der Strukturen der Nickel(II)- und Kobalt(II)-acetylacetonate durchaus denkbar, daß der Nickel(II)-benzoat-Komplex in Analogie zum Kobalt(II)-benzoat als $Ni(C_6H_5COO)_2$ eine polymere Struktur ausbildet.

Bei der Darstellung aus basischem Kupfer(II)-carbonat $CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2$ und Benzoesäure in der Schmelze wird das Kupfer(II)-benzoat als hellblaues mikro-

kristallines Pulver erhalten. Die aus der Zählrohraufnahme bestimmten Reflexe lassen sich mit Hilfe der Gitterkonstanten des gemischten Komplexes indizieren. Eine Verfeinerung mit 21 Reflexen ergibt die in Tabelle 8 aufgeführten Gitterkonstanten. Die Verbindung $Cu_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ kristallisiert also isotyp mit $CuNi(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$.

Die Darstellung des hellgrünen Nickel(II)-benzoat-Komplexes aus Nickel-carbonat $NiCO_3$ und Benzoesäure gelingt ebenso. Allerdings ist die Qualität der Zählrohraufnahmen so schlecht, daß eine Indizierung nicht möglich ist. Es kann nur mit Sicherheit gesagt werden, daß eine Übereinstimmung mit der Zählrohraufnahme des Kupfer(II)-benzoats nicht vorhanden ist. Zum Vergleich mit den beiden anderen Verbindungen bleiben so die in Tabelle 9 aufgeführten Untersuchungsmethoden.

Die IR-Spektren der drei Verbindungen sind praktisch identisch (Tab. 9). Die CO_2-Valenzschwingungsbanden bei 1570 und 1400 cm^{-1} stammen von den Brückenbenzoatgruppen, während diejenigen bei 1680 und 1280 cm^{-1} den einzähnig gebundenen Benzoesäuremolekülen zuzuordnen sind. Damit scheidet für das Nickel(II)-benzoat ein Struktur in Analogie zum Kobalt(II)-benzoat aus.

Bei den thermogravimetrischen Untersuchungen erhält man eine Reihe von endotherm verlaufenden, sich überlagernden Massenabspaltungen (Tab. 9). Die ersten beiden Stufen der TG-Kurven beim gemischten und beim reinen Kupfer-Komplex entsprechen in ihrer Summe der Masse der Benzoesäuremoleküle. Es kann also davon ausgegangen werden, daß zunächst bis zu der Temperatur von 204 bzw. 259°C die axialen Liganden abgespalten werden. Bei 290°C wäre dann die Abspaltung der Hälfte der Benzoatgruppen erfolgt. Eine vollständige Zersetzung tritt im beobachteten Temperaturbereich bis 400°C nicht auf. In den Rückständen können jedoch die elementaren Metalle röntgenographisch nachgewiesen werden. Die Nickel-Verbindung zeigt eine etwas anders verlaufende Massenabspaltung. Hier sind bei 300°C erst etwa 33% der Gesamtmasse entfernt, während bei den anderen zwei Verbindungen bereits über 60% fehlen. Außerdem stimmen die Lagen der Peaks in der DTG-Kurve nicht mit denen der DTA-Kurve überein.

Der Verlauf der magnetischen Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur (Tab. 9) zeigt bei der reinen Kupfer-Verbindung das Vorliegen von innermolekularen, antiferromagnetischen Kopplungen an, die auch in allen anderen dimeren Kupfer(II)-carboxylat-Komplexen beobachtet werden [47]. Die Entkopplungstemperatur liegt bei etwa 0°C in Übereinstimmung mit Literaturwerten [2]. Dagegen läßt das gegenüber dem typischen Wert von 1,4 B.M. etwas größere magnetische Moment von 1,6 B.M. auf paramagnetische, wahrscheinlich monomere Verunreinigungen der Probensubstanz schließen. Der gemischte Kupfer-Nickel-Komplex befolgt im Temperaturbereich von -150 bis 150°C das Curie-Weiß'sche Gesetz. Das magnetische Moment bei Raumtemperatur liegt nahe beim spin-only-Wert von 1,73 B.M. für ein ungepaartes Elektron, obwohl nur pro Dimer und nicht pro Metallatom ein ungepaartes Elektron zu erwarten ist. Immerhin deutet die Curie-Weiß'sche Konstante mit dem betragsmäßig großen Wert vom Θ = -290 K auch hier auf das Vorliegen von Austauschwechselwirkungen hin. Die reine Nickel-Verbindung schließlich gehorcht praktisch dem Curie'schen Gesetz und

Tab. 9: Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungsmethoden an $M_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$, M_2 = Cu_2, CuNi, Ni_2

IR-Spektroskopie

Lage der CO_2-Valenzschwingungsbanden in cm^{-1}

	Cu_2...		CuNi...		Ni_2...	
ν_{as}	1681	1566	1682	1575	1692	1576
ν_s	1282	1407	1282	1402	1299	1390
$\Delta\nu$	399	159	400	173	393	186

DTA/DTG

$Cu_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$:

Maxima in DTG in °C:	197	259	290	320
abgespaltene Massen in %:	7,6	23,4	32,2	10,0

Endtemperatur: 400°C
Rückstand enthält Kupfer

$CuNi(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$:

Maxima in DTG in °C:	155	204	247	288
abgespaltene Massen in %:	9,3	21,3	10,8	23,7

Endtemperatur: 400°C
Rückstand enthält Kupfer und Nickel

$Ni_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$:

Maxima in DTG in °C:	195	300	365
abgespaltene Massen in %:	14,1	19,3	48,7

Endtemperatur: 400°C
Rückstand enthält Nickel

Messung der magnetischen Suszeptibilität

	Cu_2...	CuNi...	Ni_2...
Temperaturbereich	10 bis 150°C	-150 bis 150°C	-150 bis 150°C
magnetisches Moment bei RT	1,61 B.M.	1,66 B.M.	3,07 B.M.
Curie-Weiß'sche Konstante Θ	-870 K	-290 K	3 K
Entkopplungstemperatur	0°C	—	—

zeigt bei einem magnetischen Moment von 3,07 B.M. bei Raumtemperatur keinerlei Anzeichen für Metall-Metall-Wechselwirkungen.

Mit diesen Ergebnissen kann auch die Frage entschieden werden, ob im gemischten Komplex tatsächlich Moleküle der Zusammensetzung $CuNi(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ vorliegen oder ob die reinen Cu_2- und Ni_2-Komplexe nebeneinander im selben Kristall vorhanden sind. Eine Überlagerung der Suszeptibilitätskurven der beiden reinen Komplexe würde einen anderen Verlauf der Suszeptibilität für den gemischten Komplex ergeben als er im Experiment gefunden wird. Dies spricht also für eine innermolekulare Mischung der beiden Metalle.

Auch im Löslichkeitsverhalten unterscheidet sich die Nickel-Verbindung von den beiden anderen. Während sie in allen gängigen organischen Lösungsmitteln sowie in Wasser unlöslich ist, lösen sich die Kupfer-Verbindung und der gemischte Komplex zumindest etwas in THF und gut in Aceton. Nach diesen Untersuchungsergebnissen ist für die Nickel-Verbindung eine dimere Struktur zwar wahrscheinlich, kann aber noch nicht als gesichert gelten.

2.8. Die Rutheniumbenzoate

Metall-Metall-Wechselwirkungen in Übergangsmetallkomplexen werden mit wachsender Größe der d-Orbitale wahrscheinlicher. Deshalb sollte untersucht werden, ob die zumindest von der Stöchiometrie her zum Eisen(III)-benzoat - das ja bereits antiferromagnetische Kopplungen aufweist - homologe Verbindung Ruthenium(III)-benzoat $Ru(C_6H_5COO)_3$ dargestellt werden kann.

Als Ausgangsverbindung wird wieder das Acetylacetonat $Ru(acac)_3$ verwendet und mit geschmolzener Benzoesäure zur Reaktion gebracht. Es stellt sich jedoch heraus, daß unabhängig von der Schmelztemperatur das dreiwertige Ruthenium nicht stabil ist, sondern genau wie das dreiwertige Kobalt reduziert wird. Der Mechanismus der Redoxreaktion ist noch nicht geklärt; es kann lediglich die Bildung von CO_2 aus der Benzoesäure nachgewiesen werden.

Das aus der Schmelze in Form von schwarzglänzenden Kristallen erhaltene Hauptprodukt besitzt die Zusammensetzung $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$. Daneben wachsen in wenigen Prozent Ausbeute rote Kristallnädelchen der Zusammensetzung $Ru_2(C_6H_5COO)_5 \cdot C_6H_5COOH$. Hier ist offenbar die Reduktion des Rutheniums nur bis zur Oxidationsstufe +2,5 erfolgt. Wird dagegen in deuterierter Benzoesäure C_6H_5COOD gearbeitet, so entsteht ausschließlich das rotbraune Ruthenium(II)-benzoat $Ru_2(C_6H_5COO)_4$. Dieses kann auch durch thermische Zersetzung der solvathaltigen Spezies $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$, allerdings in einer anderen Modifikation, dargestellt werden (Abb. 14).

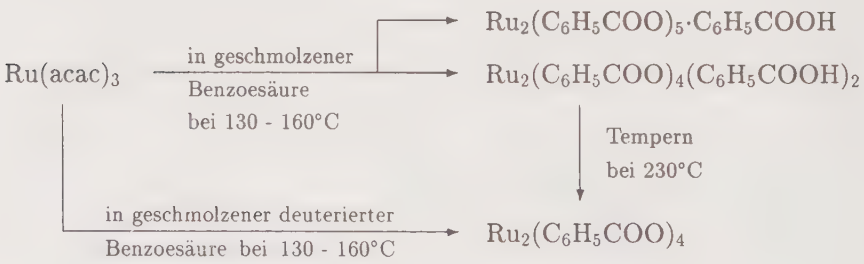


Abb. 14: Reaktionsschema zur Darstellung von Rutheniumbenzoat-Komplexen

2.8.1. Die Ruthenium(II)-benzoate $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ und $Ru_2(C_6H_5COO)_4$: nochmals Dimere

Die Rutheniumbenzoat-Komplexe sind luftstabile Verbindungen. Sie sind in Wasser sowie in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. In DMF oder DMSO löst sich $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ gut.

Wie thermoanalytische Untersuchungen zeigen, zersetzt sich der Ruthenium(II)-Komplex in zwei endothermen Schritten zu elementarem Ruthenium. Zunächst werden bei 230°C die zwei Benzoesäuremoleküle abgespalten, ehe sich das solvatfreie Ruthenium(II)-benzoat bei 350°C endgültig zum Metall zersetzt (Tab. 10). Die Verbindung $Ru_2(C_6H_5COO)_4$ kann infolgedessen durch Tempern des benzoesäurehaltigen Komplexes bei 230 bis 250°C in einer evakuierten Glasampulle dargestellt werden.

In den IR-Spektren findet man die CO_2-Valenzschwingungen im für überbrückende Carboxylatgruppen charakteristischen Bereich (Tab. 10). Die einzähnig koordinierenden Benzoesäuremoleküle geben sich durch die Absorptionen bei 1665 und 1271 cm^{-1} zu erkennen, welche beim getemperten Produkt natürlich fehlen.

Tab. 10: Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungsmethoden an $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ und $Ru_2(C_6H_5COO)_4$

IR-Spektroskopie

Lage der CO_2-Valenzschwingungsbanden in cm^{-1}

	$Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$		$Ru_2(C_6H_5COO)_4$ durch thermische Zersetzung erhalten	$Ru_2(C_6H_5COO)_4$ in deuterierter Benzoesäure dargestellt
ν_{as}	1665	1541	1537	—
ν_s	1271	1405	1409	1406
$\Delta\nu$	394	136	128	—

DTA/DTG von $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$

Maxima in DTG in °C:	230	350
abgespaltene Massen in %:	23,4	48,0
berechnete Massenabspaltung in%:	26,2	52,0
für	$(C_6H_5COOH)_2$	$(C_6H_5COO)_4$

Endtemperatur: 450°C
Rückstand enthält elementares Ruthenium

Messung der magnetischen Suszeptibilität von $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$

Temperaturbereich	-180 bis 160°C
magnetisches Moment bei RT	1,96 B.M.
Curie-Weiß'sche Konstante Θ	-120 K

Von besonderen Interesse sind die magnetischen Eigenschaften der Ruthenium(II)-Komplexe. Carboxylat-Komplexe des Rutheniums in der Oxidationsstufe +2,5 weisen pro Ru_2^{5+}-Einheit drei ungepaarte Elektronen auf [48]. Diese ungewöhnliche Tatsache wird aufgrund von SCF-X_αSW-Rechnungen [49] mit einer Vertauschung der Reihenfolge der antibindenden Orbitale δ^* und π^* und einem nur geringen Unterschied zwischen ihren Energieniveaus erklärt, sodaß π^* und δ^* nahezu entartet sind und sich eine Besetzung $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^{*2}\delta^*$ für die Metallbindungsorbitale ergibt. In den bekannten Metall(II)-carboxylaten von Molybdän und Wolfram mit Metall-Metall-Vierfachbindung sind hingegen die Orbitale entsprechend $\sigma\pi\delta\delta^*\pi^*\sigma^*$ angeordnet.

In Übereinstimmung mit den für Ru_2^{5+} erhaltenen Ergebnissen werden im Komplex $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ für Ru_2^{4+} zwei ungepaarte Elektronen gefunden entsprechend $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^{*3}\delta^*$ mit einer einfachen Besetzung eines π^*- und des δ^*-Orbitals bzw. $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*2}$ mit einfacher Besetzung der entarteten π^*-Orbitale. Hieraus resultiert ein Ru-Ru-Bindungsgrad von zwei. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität gehorcht zwischen -120 und 160°C dem Curie-Weiß'schen Gesetz mit Θ = -120 K. Das magnetische Moment bezogen auf ein einzelnes Ru^{2+}-Ion beträgt bei Raumtemperatur 1,96 B.M. (Tab. 10). Dieser Wert stimmt mit den Meßergebnissen an einer Reihe von Ruthenium(II)-carboxylat-Komplexen [50] gut überein.

$Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den in Tabelle 11 angegebenen Gitterkonstanten. Es ist damit isotyp zum entsprechenden Chrom(II)-benzoat-Komplex [44] und zum bereits besprochenen $CuNi(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$. Der Ruthenium-Ruthenium-Abstand im dimeren Molekül (Abb. 15) beträgt 226,3 pm und liegt im Bereich der in den Komplexen $[Ru_2(RCOO)_4]^+$ [48] gefundenen Ru-Ru-Bindungslängen von 224,8 bis 229,2 pm. Der von 2,5 auf 2 erniedrigte Bindungsgrad hat also überraschenderweise keinen Einfluß auf die Bindungslänge.

Tab. 11: Kristalldaten von $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ und $Ru_2(C_6H_5COO)_4$

Formel:	$Ru_2C_{42}H_{32}O_{12}$	$Ru_2C_{28}H_{20}O_8$
Molmasse:	930,86 g/mol	686,61 g/mol
Kristallsystem:	monoklin	monoklin
Raumgruppe:	$P2_1/n$	$C2/c$
Gitterkonstanten:	a = 1091,0±0,3 pm	a = 2171,0±0,5 pm
	b = 1164,1±0,3 pm	b = 1072,1±0,3 pm
	c = 1526,8±0,4 pm	c = 1273,4±0,4 pm
	β = 90,53±0,02°	β = 110,30±0,03°
Zellvolumen:	$V = 1939 \cdot 10^6$ pm^3	$V = 2780 \cdot 10^6$ pm^3
Formeleinheiten:	Z = 2	Z = 4
röntgenographische Dichte:	ϱ_x = 1,594 g/cm^3	ϱ_x = 1,640 g/cm^3

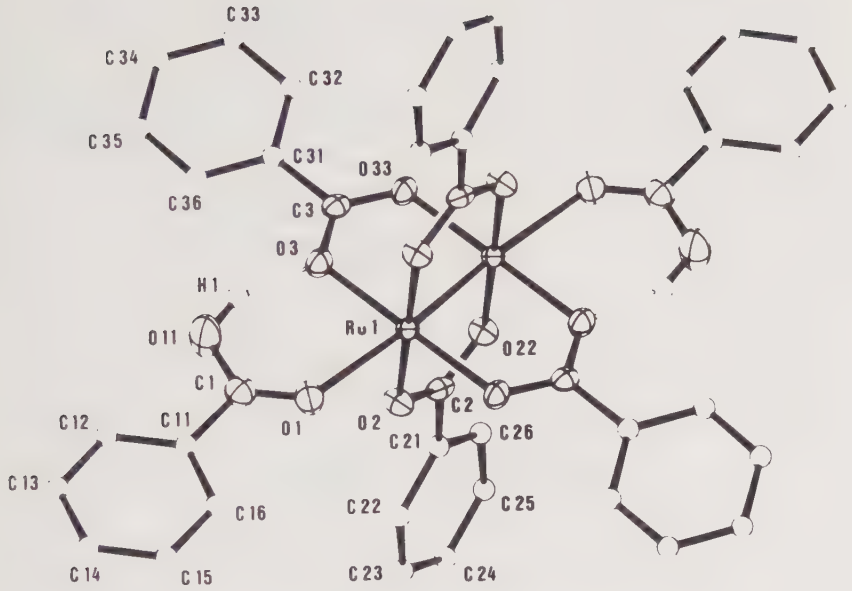


Abb. 15: Die Molekülstruktur des Ruthenium(II)-benzoats $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$

Der durch thermische Zersetzung dargestellte Komplex $Ru_2(C_6H_5COO)_4$ ist mikrokristallin. Die aus Zählrohraufnahmen erhaltenen Reflexe lassen sich nicht vollständig indizieren, sodaß über das Kristallsystem und die Gitterkonstanten keine Aussagen gemacht werden können. Die Verbindung ist jedoch mit dem in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisierenden analogen Molybdänkomplex $Mo_2(C_6H_5COO)_4$ [16] und mit dem aus deuterierter Benzoesäure erhaltenen $Ru_2(C_6H_5COO)_4$ nicht isotyp.

Während der Bearbeitung der Kristallstruktur von $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ gab es eine Phase, in der es unklar war, ob in den axialen Positionen des Dimers zwei einzähnig koordinierende Benzoationen oder zwei Benzoesäuremoleküle gebunden sind. Um diese Frage unabhängig von der Kristallstrukturanalyse zu entscheiden und damit die Oxidationsstufe des Rutheniums eindeutig zu bestimmen, wurde dieselbe Reaktion mit deuterierter Benzoesäure C_6H_5COOD ausgeführt. Sollte diese in den axialen Positionen koordinieren, so müßten im IR-Spektrum O-D-Valenzschwingungen auftreten.

Überraschenderweise entsteht aber in deuterierter Benzoesäure ausschließlich die Verbindung $Ru_2(C_6H_5COO)_4$. Sie kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c (Tab. 11) und stellt damit eine zweite Modifikation des durch thermische Zersetzung

erhaltenen sovatfreien Ruthenium(II)-benzoat-Komplexes dar. Die inversionssymmetrischen Dimeren weisen einen Ruthenium-Ruthenium-Abstand von 229,3 pm auf (Abb. 16). Im Kristallverband liegen sie bei einem intermolekularen Ruthenium-Ruthenium-Abstand von mindestens 433 pm isoliert vor. Im IR-Spektrum der Verbindung tritt eine Besonderheit auf: die Bande der antisymmetrischen CO_2-Valenzschwingung fehlt vollständig (Tab. 10). Ansonsten unterscheiden sich die Spektren der beiden Modifikationen nur unwesentlich.

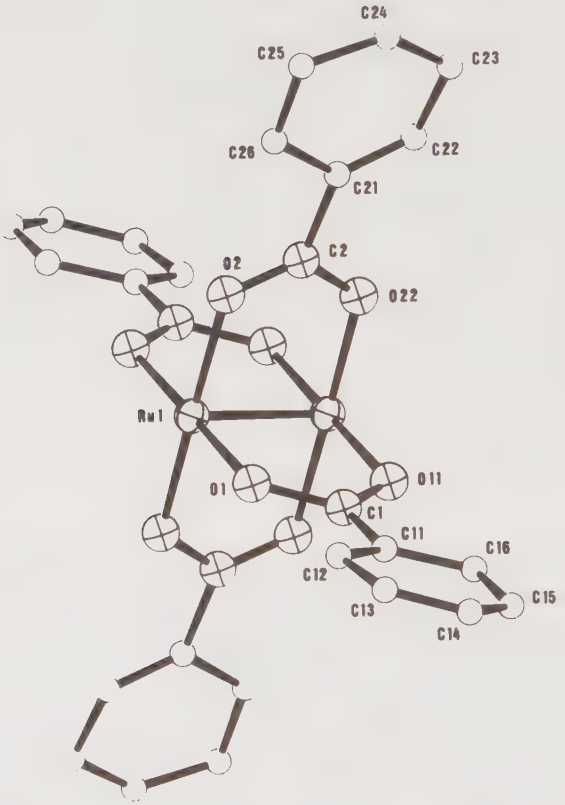


Abb. 16: Die Molekülstruktur des solvatfreien Ruthenium(II)-benzoats $Ru_2(C_6H_5(COO)_4$

2.8.2. Ruthenium(II,III)-benzoat $Ru_2(C_6H_5COO)_5 \cdot C_6H_5COOH$: ein polymeres Nebenprodukt

Die Kristallstrukturanalyse (Tab. 12) des roten, bei der Darstellung von $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ entstandenen Nebenprodukts zeigt, daß hier die Reduktion des Rutheniums bei der Oxidationsstufe +2,5 stehengeblieben ist. Die Formel der Substanz lautet $Ru_2(C_6H_5COO)_5 \cdot C_6H_5COOH$. Wiederum treten vierfach überbrückte Zweikernkomplexe $[Ru_2(C_6H_5COO)_4]^+$ auf, die jedoch eine positive Ladung tragen. Der Ruthenium-Ruthenium-Abstand ist mit 227,8 pm praktisch ebenso groß wie in den ungeladenen Einheiten. Die verbleibenden Benzoationen koordinieren in den axialen Positionen der Dimeren und verknüpfen sie zur polymeren Kette (Abb. 17).

Der große Abstand von 660 pm zwischen den Rutheniumatomen benachbarter Dimerer verdeutlicht die Spannweite der Benzoationen in anti-anti-Konformation. Die Benzoesäuremoleküle sind nicht an die Metallatome koordiniert. Es ist lediglich eine schwache Wasserstoffbrückenbindung zu einem Sauerstoffatom der verknüpfenden Benzoatgruppen festzustellen.

Infolgedessen ist die Differenz der Wellenzahlen der antisymmetrischen und der symmetrischen CO_2-Valenzschwingung (ν_{as} = 1720 cm^{-1}, ν_s = 1230 cm^{-1}) mit dem Wert $\Delta\nu$ = 490 cm^{-1} noch größer als bei den am Metallatom koordinierten Benzoesäuremolekülen des dimeren Komplexes. Die CO_2-Valenzschwingungen der Benzoationen erscheinen bei 1517 und 1409 cm^{-1}. Eine Unterscheidung der in syn-syn- bzw. anti-anti-Konformation koordinierenden Benzoatgruppen ist damit IR-spektroskopisch nicht möglich.

Eine ähnliche polymere Kette liegt in der Verbindung $Ru_2(C_3H_7COO)_4Cl$ vor [4]. Hier fungieren anstelle der Carboxylationen die Chloridionen als Brückenliganden zwischen den dimeren Einheiten. Der Ruthenium-Ruthenium-Abstand in diesem Komplex beträgt in guter Übereinstimmung mit dem Ruthenium(II,III)-benzoat-Komplex 228,1 pm.

Tab. 12: Kristalldaten von $Ru_2(C_6H_5COO)_5 \cdot C_6H_5COOH$

Formel:	$Ru_2C_{42}H_{31}O_{12}$	
Molmasse:	929,85 g/mol	
Kristallsystem:	triklin	
Raumgruppe:	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten:	a = 1178,4±0,3 pm	α = 99,07±0,02°
	b = 1605,3±0,4 pm	β = 95,45±0,02°
	c = 1043,9±0,2 pm	γ = 83,22±0,02°
Zellvolumen:	V = 1931·10^6 pm^3	
Formeleinheiten:	Z = 2	
röntgenographische Dichte:	ϱ_x = 1,600 g/cm^3	

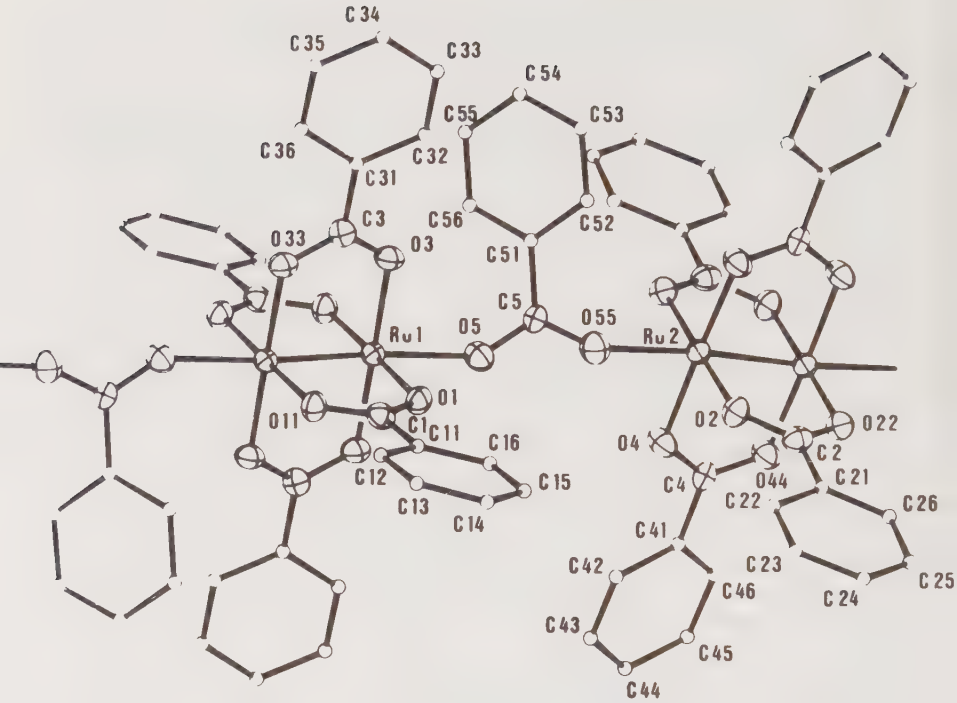


Abb. 17: Ausschnitt aus der polymeren Kettenstruktur des Ruthenium(II,III)-benzoats $Ru_2(C_6H_5COO)_5 \cdot C_6H_5COOH$. Das Solvatmolekül C_6H_5COOH ist nicht eingezeichnet.

2.9. Die Rutheniumcarbonylbenzoate

Dimere Carboxylat-Komplexe des Typs $Ru_2(RCOO)_2(CO)_4L_2$ mit zwei cis-ständigen Carboxylatbrücken sind mehrfach synthetisiert und durch Strukturanalyse charakterisiert worden. So reagiert z.B. Dodecacarbonyltriruthenium $Ru_3(CO)_{12}$ mit Buttersäure und der Lewisbase tri-tert.-Butylphosphin zum dimeren Komplex $Ru_2(C_3H_7COO)_2(CO)_4(P(C_4H_9)_3)_2$ [51]. Im Komplex $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4(C_6H_5COOH)_2$ [52] koordiniert in den axialen Positionen wie beim oben besprochenen Ruthenium(II)-benzoat-Komplex die neutrale Benzoesäure unter Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen. Komplexe dieser Art zeigen katalytische Aktivität z.B. bei der Additionsreaktion von Carbonsäuren und Acetylenen.

Dagegen werden die Komplexe $Ru_2(RCOO)_2(CO)_6$, also mit L = CO, als sehr unbeständige Verbindungen beschrieben, die leicht polymerisieren [53]. Die Struktur dieser Polymeren ist bisher nicht durch röntgenographische Methoden aufgeklärt worden. Deshalb sollte untersucht werden, ob durch die Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit geschmolzener Benzoesäure kristalline Verbindungen dargestellt werden können.

2.9.1. Das catena-Di-μ-acetato-dicarbonylruthenium $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_4$ und sein Dimer $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_6$

Bereits im Jahre 1969 beschrieben Lewis und Mitarbeiter [54] die bei der Reaktion von $Ru_3(CO)_{12}$ in Eisessig entstehende amorphe Verbindung der Stöchiometrie $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_4$ aufgrund ihrer Eigenschaften als polymere Kette und nannten sie catena-Di-μ-acetato-dicarbonylruthenium. Lewis konnte zeigen, daß die in n-Hexan suspendierte Verbindung bei 50 atm CO-Druck und 80°C im Autoklaven Kohlenmonoxid unter Bildung von $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_6$ aufnimmt. In Lösung ist diese Verbindung nicht haltbar, da sie unter Abgabe von CO repolymerisiert.

Bei den eigenen Versuchen, durch Tempern der röntgenamorphen Verbindung $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_4$ in einer evakuierten Glasampulle bei 145°C Kristalle zu züchten, wurden einige wenige goldgelbe Kristallplättchen erhalten. Sie sind bei Raumtemperatur stabil an Luft. Ihre Strukturanalyse zeigt, daß es sich hierbei um den dimeren Komplex $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_6$ handelt. Die Verbindung kristallisiert isotyp mit der entsprechenden Osmiumverbindung [55] in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Tab. 13). Die Elementarzelle enthält zwei symmetrieunabhängige Dimere A und B auf allgemeinen Lagen (Abb. 18). Der Ruthenium-Ruthenium-Abstand beträgt 269,0 bzw. 268,8 pm und entspricht einer Einfachbindung.

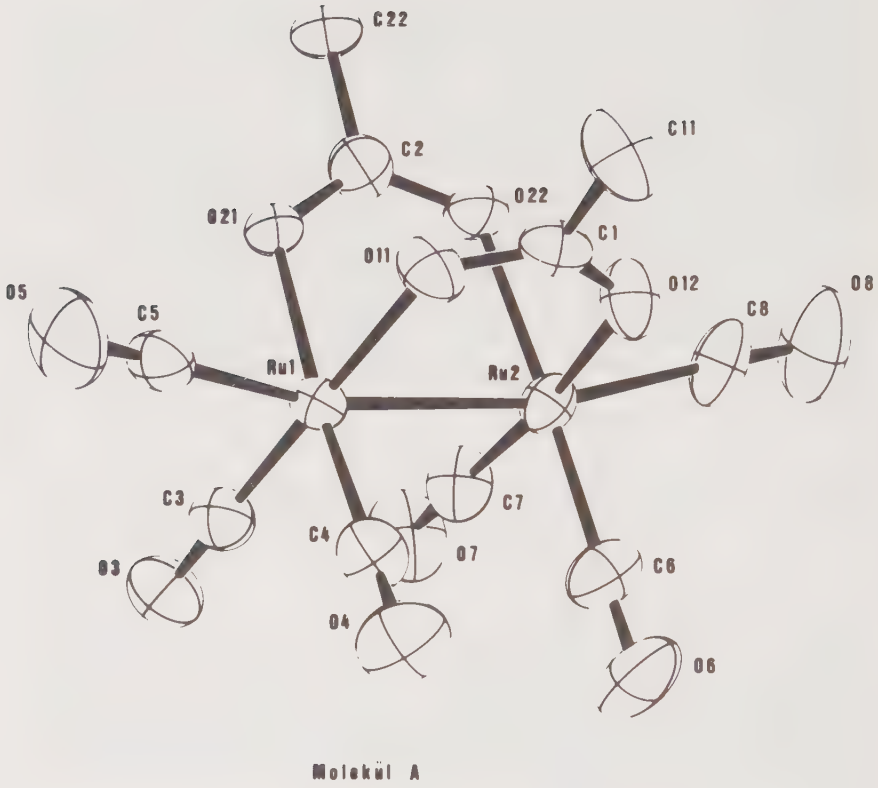


Abb. 18: Die Molekülstruktur des Ruthenium(I)-carbonyl-acetats $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_6$ (Molekül A)

Tab. 13: Kristalldaten von $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_6$

Formel:	$Ru_2C_{10}H_6O_{10}$
Molmasse:	488,29 g/mol
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	$P2_1/c$
Gitterkonstanten:	a = 792,3±0,2 pm
	b = 2802,6±0,4 pm
	c = 1440,9±0,6 pm
	β = 100,65±0,03°
Zellvolumen:	V = $3145 \cdot 10^6$ pm^3
Formeleinheiten:	Z = 8
röntgenographische Dichte:	ϱ_x = 2,063 g/cm^3

2.9.2. Die Ruthenium(I)-carbonyl-benzoate $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_6$ und $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$: ein reversibles Gleichgewicht zwischen Dimer und Polymer

Die Umsetzung von Dodecacarbonyltriruthenium $Ru_3(CO)_{12}$ mit Benzoesäure in einer evakuierten Glasampulle bei 165°C ergibt gelbe Kristallnadeln von $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_6$ und orangefarbene Kriställchen von $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$ im Verhältnis von etwa 2 : 1. Die carbonylärmere Verbindung entsteht außerdem im offenen System bei 130°C unter N_2-Schutzgasatmosphäre in Form dünner millimeterlanger Kristallnadeln in quantitativer Ausbeute. Arbeitet man dagegen unter CO-Atmosphäre, so wird quantitativ die carbonylreichere Verbindung erhalten.

Die beiden Ruthenium-carbonyl-benzoate sind reversibel ineinander überführbar. $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$ nimmt unter CO-Atmosphärendruck bereits bei leichtem Erwärmen auf 70°C Kohlenmonoxid unter Bildung von $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_6$ auf. Durch Evakuieren des Reaktionsgefäßes bei derselben Temperatur wird $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$ zurückgebildet.

Die Ruthenium(I)-carbonyl-benzoat-Komplexe sind luftstabil und wasserunlöslich. Sie lösen sich dagegen gut in organischen Lösungsmitteln wie Aceton, THF oder DMF, wobei bei der carbonylreicheren Verbindung die Freisetzung von Kohlenmonoxid zu beobachten ist. Die Lösungen sind in jedem Fall instabil und zersetzen sich innerhalb weniger Stunden.

Die IR-aktiven Schwingungen der Carboxylatgruppen liegen im für überbrückende Koordination charakteristischen Bereich. Im Carbonylschwingungsbereich findet man jeweils vier intensive Banden (Tab. 14).

Tab. 14: Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungsmethoden an $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_6$ und $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$

IR-Spektroskopie		
Lage der CO_2-Valenzschwingungsbanden in cm^{-1}		
	$Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_6$	$Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$
ν_{as}	1550	1537
ν_s	1408	1402
$\Delta\nu$	142	135
Lage der Carbonylschwingungen in cm^{-1}		
	2091, 2053	2051, 2007
	1998, 1932	1994, 1978
DTA/DTG		
Maxima in DTG in °C:	128	327
abgespaltene Massen in %:	8,4	54,1
berechnete Massenabspaltung in%:	9,1	57,9
für	$(CO)_2$	$(C_6H_5COO)_2$
Endtemperatur: 400°C		
Rückstand enthält elementares Ruthenium		

Bei der thermoanalytischen Untersuchung des Komplexes $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_6$ beobachtet man zunächst bei 128°C die Abspaltung der beiden axialen Carbonylgruppen. Dabei bildet sich, wie Hochtemperatur-Guinier-Aufnahmen zeigen, die carbonylärmere Verbindung $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$. Diese zersetzt sich bei 327°C in einem Schritt zu elementarem Ruthenium (Tab. 14).

Beide Verbindungen zeigen bei Raumtemperatur diamagnetisches Verhalten. Dies entspricht einer Elektronenverteilung $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*4}$ im MO-Schema der Einheit Ru_2^{2+} und damit einer Metall-Metall-Einfachbindung.

$Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_6$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/m, während die Kristalle von $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$ zur orthorhombischen Raumgruppe Pbca gehören (Tab. 15). Beide Verbindungen enthalten zweikernige Baugruppen $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$, in denen die Rutheniumatome über zwei cis-ständige Benzoatgruppen verbrückt sind. Die vier CO-Liganden sind in trans-Stellung zu den koordinierenden Benzoatsauerstoffatomen angeordnet, sodaß sich eine Sägebock-artige Struktur [51] ergibt.

Im Falle der carbonylreicheren Verbindung werden die axialen Positionen des Sägebocks durch zusätzliche CO-Liganden besetzt und man erhält isolierte Dimere (Abb. 19). Aufgrund der senkrecht zur Ruthenium-Ruthenium-Bindung verlaufenden Spiegelebene weist der Komplex die Symmetrie C_s auf. Sieht man von der geringen Verdrehung der Phenylringe ab, ist im Rahmen der Fehlergrenzen sogar die höhere Symmetrie C_{2v} erfüllt.

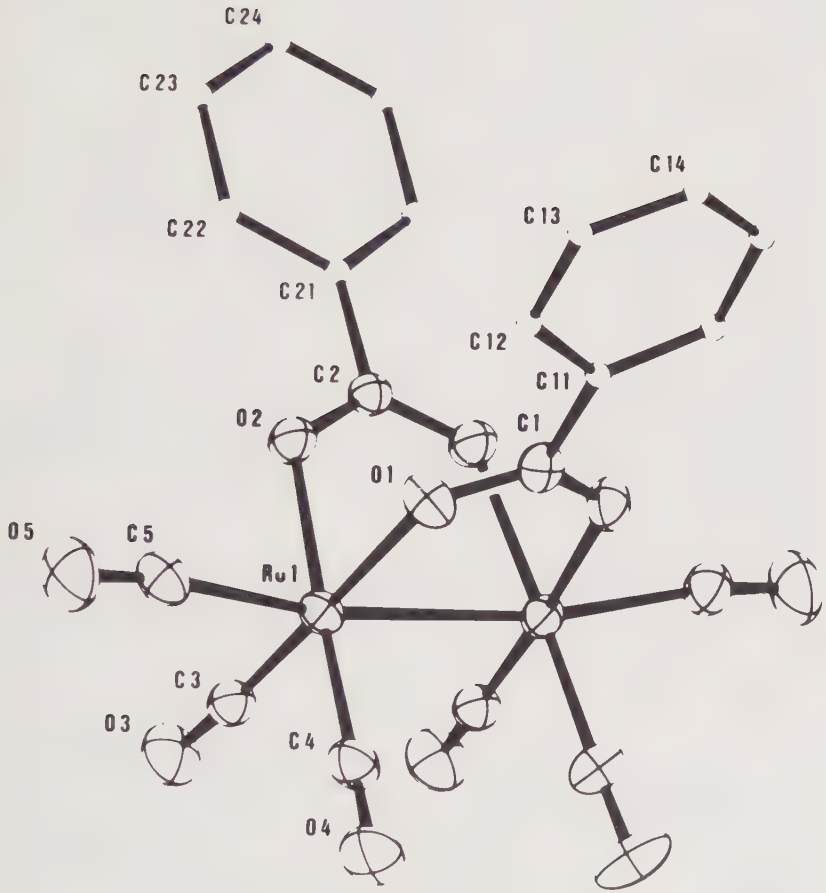


Abb. 19: Die Molekülstruktur des Ruthenium(I)-carbonyl-benzoats $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_6$

Tab. 15: Kristalldaten von $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_6$ und $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$

Formel:	$Ru_2C_{20}H_{10}O_{10}$	$Ru_2C_{18}H_{10}O_8$
Molmasse:	612,44 g/mol	556,42 g/mol
Kristallsystem:	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe:	C2/m	Pbca
Gitterkonstanten:	a = 1879,2±0,7 pm	a = 974,9±0,8 pm
	b = 1168,3±0,3 pm	b = 2090,5±0,9 pm
	c = 1029,3±0,4 pm	c = 1830,1±0,5 pm
	β = 103,77±0,04°	
Zellvolumen:	V = 2195·10^6 pm^3	V = 3730·10^6 pm^3
Formeleinheiten:	Z = 4	Z = 8
röntgenographische Dichte:	ϱ_x = 1,853 g/cm^3	ϱ_x = 1,982 g/cm^3

Bei der carbonylärmeren Verbindung $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$ werden die Sägeböcke mit ihren auf dem Kopf stehenden Nachbarn über je zwei apikale Ruthenium-Sauerstoff-Bindungen verbunden. Dadurch bildet sich in Richtung der kristallographischen a-Achse eine polymere Kettenstruktur aus (Abb. 20). Innerhalb einer Kette kommt es zu einer Abfolge von über Kanten verknüpften Vier- und Fünfringen, die einer seitlich versetzenden Treppe gleicht (Abb. 21).

Der Ruthenium-Ruthenium-Abstand im dimeren Molekül beträgt in guter Übereinstimmung mit dem entsprechenden Acetat-Komplex 270,4 pm. Im polymeren Komplex ist er dagegen mit 263,9 pm deutlich kürzer. Ein Vergleich mit anderen einwertigen Rutheniumverbindungen [51,52,53] zeigt, daß der Metall-Metall-Abstand mit steigender π-Acidität der axialen Liganden zunimmt.

Betrachtet man die Elementarzellen der beiden Ruthenium-carbonyl-benzoat-Komplexe (Abb. 48 und 50), so erkennt man, daß die dimeren Einheiten längs der monoklinen b-Achse dieselbe Orientierung wie in der polymeren Kette aufweisen. So muß bei der Polymerisationsreaktion nach der Abspaltung der Carbonylgruppen lediglich der Ruthenium-Ruthenium-Abstand zwischen den Zweikernkomplexen von 586 pm auf 352 pm verringert werden, um die Ausbildung der Ruthenium-Sauerstoff-Bindungen zu ermöglichen.

Eine interessante Stufe zwischen dimerer und polymerer Struktur stellt der von Shvo und Mitarbeitern synthetisierte tetramere Komplex $[Ru_2(sec\text{-}C_4H_9COO)_2(CO)_4(sec\text{-}C_4H_9COOH)]_2$ [52] dar. Hier werden zwei dimere Baugruppen in derselben Weise wie im polymeren Komplex über zwei Ruthenium-Sauerstoff-Bindungen miteinander verknüpft.

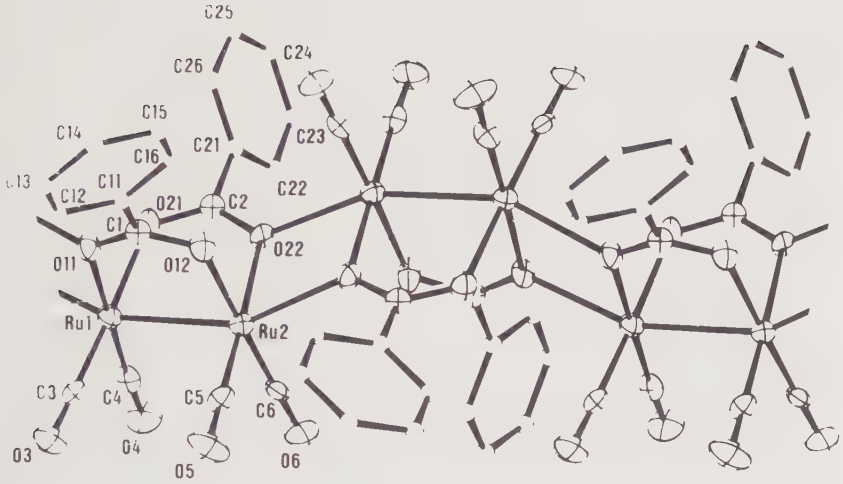


Abb. 20: Ausschnitt aus der polymeren Kettenstruktur des Ruthenium(I)-carbonyl-benzoats $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$

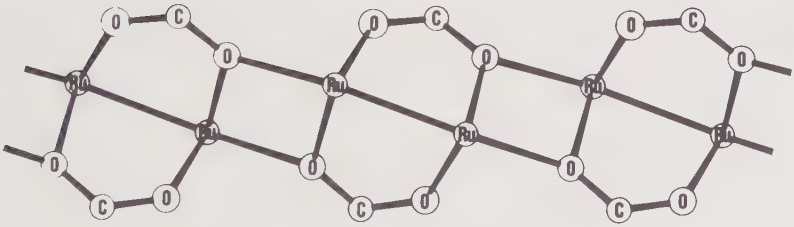


Abb. 21: Ohne die Phenyl- und Carbonylgruppen wird die Verknüpfung der dimeren Einheiten zur polymeren Kette deutlich.

2.10. Diskussion

Eine Einteilung der synthetisierten Verbindungen kann nach mehreren Gesichtspunkten vorgenommen werden:

- Oxidationsstufe des Übergangsmetalls
- und seine Stellung im Periodensystem der Elemente
- Koordinationsart der Carboxylatgruppen
- Größe der Metall-Metall-Abstände
- magnetische Eigenschaften

Es soll versucht werden, diese Punkte in der folgenden Diskussion der Ergebnisse zu berücksichtigen.

Die Komplexe des Rutheniums als Vertreter der 4d-Elemente bilden ausschließlich dimere Einheiten mit starken Wechselwirkungen zwischen den beiden Metallatomen.

In den Ruthenium(II)-benzoat-Komplexen $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ und $Ru_2(C_6H_5COO)_4$ liegen die Metall-Metall-Abstände bei 226,3 bzw. 229,3 pm. Das magnetische Moment der Verbindung $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ entspricht zwei ungepaarten Elektronen und steht im Einklang mit der berechneten Elektronenverteilung $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^{*3}\delta^*$ im MO-Schema der Metall-Metall-Bindung [49], welche einen Bindungsgrad von zwei ergibt.

In diese Bindungsvorstellungen paßt auch der aus polymeren Ketten aufgebaute Komplex $Ru_2(C_6H_5COO)_5{\cdot}C_6H_5COOH$ als Vertreter der Ruthenium(II,III)-carboxylat-Komplexe [57] mit der Elektronenverteilung $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^{*2}\delta^*$ und dem Bindungsgrad 2,5. Der Ruthenium-Ruthenium-Abstand liegt mit 227,8 pm im gleichen Bereich wie in den Ruthenium(II)-benzoat-Komplexen. Aufgrund der starken Metall-Metall-Wechselwirkungen in den einfach positiv geladenen dimeren Einheiten und der großen Spannweite von 650 pm der in anti-anti-Konformation die Dimeren zur Kette verbrückenden Benzoatgruppen sind keine Wechselwirkungen längs der polymeren Kette zu erwarten.

Die Carbonylcarboxylat-Komplexe des einwertigen Rutheniums liegen ebenfalls als dimere Einheiten mit zwei cis - ständigen Brücken-Carboxylatliganden vor. Die aus der Elektronenverteilung $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*4}$ resultierende Ruthenium-Ruthenium-Einfachbindung äußert sich im diamagnetischen Verhalten und in den im Vergleich zu den Ruthenium(II)- und Ruthenium(II,III)-carboxylat-Komplexen erheblich längeren Metall-Metall-Abständen. Diese betragen etwa 270 pm in den Dimeren $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_6$ und $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_6$ und 264 pm im polymeren Komplex $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$. Wechselwirkungen längs der polymeren Kette treten wiederum nicht auf. Bemerkenswert ist die Luftstabilität der beiden dimeren Komplexe. Im Kristallverband des Festkörpers sind die axial koordinierenden Carbonylgruppen offensichtlich genügend stabilisiert. Dagegen bereitet es große Schwierigkeiten, die Komplexe in reiner Form aus Lösung zu isolieren [53,54]. Wie gering die Stabilität aller-

dings ist, zeigt die Tatsache, daß die axialen Carbonylgruppen beim Benzoat-Komplex $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_6$ bereits bei leichtem Erwärmen im Vakuum unter Ausbildung der polymeren Verbindung $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$ abgespalten werden. Die Reversibilität dieser Reaktion kann nur durch die identische Orientierung der dimeren Einheiten in den jeweiligen Kristallgittern erklärt werden. Immerhin müssen zwei Ruthenium-Sauerstoff-Bindungen zwischen benachbarten Dimeren gespalten werden, um den Carbonylgruppen die erneute Koordination zu ermöglichen.

Die Komplexe $M_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$, $M_2 = Cu_2$ und CuNi, mit Metallen der ersten Übergangsreihe kristallisieren isotyp zu dem entsprechenden Ruthenium(II)-benzoat-Komplex. Im Kupfer-Komplex treten ebenso wie im Prototyp $Cu_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2$ [56] innermolekulare, antiferromagnetische Wechselwirkungen mit einer Entkopplungstemperatur von 0°C auf. Im Kupfer-Nickel-Komplex (Abstand Cu-Ni = 260,7 pm) mit formal einem ungepaarten Elektron wird das Curie-Weiß'sche Gesetz im beobachteten Temperaturbereich von -150 bis 150°C befolgt. Die große Curie-Weiß'sche Konstante Θ = -290 K deutet auch hier antiferromagnetische Kopplungen an.

Dagegen wird im nur schlecht kristallisierenden reinen Nickel-Komplex $Ni_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$, dessen IR-Spektrum aber für dieselbe dimere Struktur spricht, rein paramagnetisches Verhalten gefunden. Das magnetische Moment liegt beim spin-only-Wert für zwei ungepaarte Elektronen, sodaß keinerlei Metall-Metall-Wechselwirkungen feststellbar sind. Zur Erklärung dieser Tatsache ist eine eindeutige Strukturanalyse notwendig. Bestünde der Nickel-Komplex nämlich tatsächlich aus dimeren Molekülen, so würde die Beschreibung der Metall-Metall-Wechselwirkung mit Hilfe des MO-Schemas, welches für die Elektronenkonfiguration $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*4}\sigma^{*2}$ Diamagnetismus erwarten läßt, dem Experiment nicht gerecht.

Vierfach überbrückte Carboxylat-Komplexe sind bisher von den Übergangsmetallen Vanadium(II) [58], Chrom(II) [59], Molybdän(II) [60], Wolfram(II) [61], Technetium(III) [63], Rhenium(III) [64], Ruthenium(II) [50] und Ruthenium(II,III) [57], Osmium(III) [64], Kobalt(II) [65], Rhodium(II) [59] und Rhodium(II,III) [66] und Kupfer(II) [56] dargestellt worden. Es fällt auf, daß bei den Elementen Mangan bis Nickel in der ersten Übergangsreihe mit Ausnahme eines einzigen strukturell bestimmten Kobalt-Komplexes [65] keine Zweikernkomplexe auftreten. Von den Metallen Mangan, Kobalt und Nickel existieren zwar Verbindungen der Zusammensetzung $M(CH_3COO)_2(H_2O)_4$. Dies sind jedoch im Falle des Kobalts und Nickels monomere Komplexe mit einzähnig koordinierenden Acetatgruppen in den axialen und Wassermolekülen in den äquatorialen Positionen des Koordinationsoktaeders [67], während der Mangan-Komplex eine zweidimensional polymere Verbindung [68] darstellt. Außerdem ist solvatfreies Kobalt(II)-acetat in einer strukturell nicht charakterisierten amorphen Form bekannt [69]. Bis heute gibt es keine vergleichbaren dimeren Eisencarboxylat-Komplexe und damit keine Anzeichen für eine Eisen-Eisen-Bindung [70].

In Übereinstimmung mit diesem Befund stehen die aus der Benzoesäureschmelze dargestellten zweiwertigen Benzoat- und Benzoat-acetylacetonat-Komplexe des Kobalts und des Eisens. Es bilden sich hier keine dimeren Moleküle, sondern polymere Kettenverbindungen der Zusammensetzungen $Co(C_6H_5COO)_2$, $Fe(C_6H_5COO)_2$ und

$Fe_3(C_6H_5COO)_4(C_5H_7O_2)_2$. Im Gegensatz zu den polymeren Rutheniumbenzoat-Komplexen sind in diesen Ketten die Metall-Metall-Abstände äquidistant. Mit 314,5 pm im Kobalt(II)-benzoat und 336,2 bzw. 341,9 pm im Eisen(II)-benzoat-acetylacetonat sind die Abstände allerdings zu groß für Metall-Metall-Wechselwirkungen. Dies wird durch das paramagnetische Verhalten der Komplexe $Co(C_6H_5COO)_2$ und $Fe(C_6H_5COO)_2$ mit magnetischen Momenten im Bereich der spin-only-Werte für die entsprechenden high-spin-Konfigurationen belegt.

Aufgrund der Stöchiometrie der Verbindungen kommen auf jedes der die oktaedrische Koordination bevorzugenden Metallatome nur vier Sauerstoffatome der Liganden. Um diesen Unterschuß auszugleichen, betätigen sich im Kobalt(II)-benzoat die Hälfte der Benzoatgruppen als vierzähnige Liganden, indem sie zwei Kobaltatome in anti-anti-Konformation miteinander verbrücken und gleichzeitig ein drittes chelatartig koordinieren. Dadurch ergibt sich für alle Kobaltatome die Koordinationszahl sechs und eine Verknüpfung der einzelnen Koordinationspolyeder über gemeinsame Kanten. Allerdings ist die Koordinationssphäre der chelatartig koordinierten Kobaltatome zum "bicapped tetrahedron" verzerrt.

Im Eisen(II)-benzoat-acetylacetonat $Fe_3(C_6H_5COO)_4(C_5H_7O_2)_2$ übernehmen die Acetylacetonatgruppen die Rolle der vierzähnigen Liganden mit zugleich verbrückender und chelatartiger Koordinationsform. Damit stehen den drei Eisenatomen insgesamt sechzehn Koordinationsstellen (4 mal 2 Sauerstoffatome der Benzoatgruppen und 2 mal 4 Sauerstoffatome der Acetylacetonatgruppen) zur Verfügung. Zu der bei oktaedrischer Koordination erforderlichen Anzahl von achtzehn Koordinationsstellen fehlen also zwei. Deshalb erniedrigt sich die Koordinationszahl bei zwei Eisenatomen von sechs auf fünf unter Ausbildung von trigonalen Bipyramiden. Neben der Kantenverknüpfung der Koordinationspolyeder tritt jetzt auch noch die Verknüpfung über gemeinsame Ecken auf.

Die für kürzere Metall-Metall-Abstände günstige Flächenverknüpfung der Koordinationspolyeder wird bei diesen Metall(II)-benzoat-Komplexen im Gegensatz zu den oligomeren Acetylacetonat-Komplexen der zweiwertigen Metalle Kobalt und Nickel [39] nicht gefunden. Die Flächenverknüpfung müßte dann erreicht werden, wenn es gelänge, alle Benzoatgruppen als vierzähnige Liganden einzusetzen. Dies würde ein Verhältnis Metall zu Ligand von 1 : 1,5 erfordern, d.h. den Metallatomen müßte die formale Oxidationsstufe +1,5 zukommen. Die Versuche, durch Zusammenschmelzen von einwertigen und zweiwertigen Metallverbindungen diese Stöchiometrie zu erhalten, scheitern jedoch, da die in der Schmelze entstehenden einwertigen Verbindungen Silber(I)- oder Kupfer(I)-benzoat und die Benzoat-Komplexe der zweiwertigen Metalle Kupfer, Nickel, Kobalt, Eisen oder Ruthenium getrennt auskristallisieren.

Die beiden dargestellten Metall(III)-benzoat-Komplexe $Sc(C_6H_5COO)_3$ und $Fe(C_6H_5COO)_3$ haben außer der Stöchiometrie wenig gemeinsam. Aus den für das mikrokristalline Scandium(III)-benzoat ermittelten Gitterkonstanten errechnet sich ein Scandium-Scandium-Abstand von 478 pm. Dabei wird angenommen, daß diese Verbindung dieselbe polymere Kettenstruktur wie das Scandium(III)-acetat [23] aufweist, wofür auch die Lage der CO_2-Valenzschwingungsbanden im IR-Spektrum spricht.

Im Eisen(III)-benzoat treten antiferromagnetische Kopplungen auf, sodaß das magnetische Moment bei Raumtemperatur gegenüber dem spin-only-Wert von 5,92 B.M. für Fe^{3+} in der high-spin-Konfiguration auf 3,01 B.M. erniedrigt ist. Die Mößbauerspektren zeigen, daß alle Eisenatome gleichartig in Form eines verzerrten Oktaeders koordiniert sind. Das IR-spektroskopisch nachgewiesene Auftreten von einzähnig koordinierenden Benzoatgruppen neben überbrückenden bedeutet, daß zum Erreichen der Koordinationszahl sechs auch Eisen-Eisen-Bindungen oder drei- bzw. vierzähnig koordinierende Benzoatgruppen vorliegen müssen. Polymer wird die Verbindung aber aufgrund ihrer guten Löslichkeit in Aceton oder THF wahrscheinlich nicht sein. Ein weitergehender Strukturvorschlag ist angesichts des vorliegenden dürftigen Datenmaterials schlecht möglich. Die Züchtung von etwas größeren, für die Kristallstrukturanalyse geeigneten Kristallen scheint jedoch kein aussichtsloses Unterfangen zu sein. Unabhängig davon könnten auch LAXS- und EXAFS-Untersuchungen an den aus Lösung isolierten röntgenamorphen Substanzproben zur Klärung der Struktur beitragen.

Als Ergebnis dieser Arbeit bleibt folgendes festzuhalten: Die dargestellten Übergangsmetallbenzoate können in zwei strukturell unterschiedliche Gruppen eingeteilt werden. Auf der einen Seite stehen die zwei- bzw. vierfach Carboxylat-überbrückten Zweikernkomplexe des Rutheniums und des Kupfers sowie der gemischte Kupfer-Nickel-Komplex mit starken innermolekularen Metall-Metall-Wechselwirkungen. Diese Wechselwirkungen werden auch nicht geschwächt, wenn die Dimeren zu polymeren Ketten verknüpft werden. Zu dieser Gruppe muß auch der wahrscheinlich dimere Eisen(III)-benzoat-Komplex gezählt werden. Auf der anderen Seite stehen neben den Scandium(III)-carboxylaten die polymeren Kobalt(II)- und Eisen(II)-Komplexe, welche aufgrund der Erhöhung der Zähnigkeit der Liganden in interessanten Kettenstrukturen kristallisieren. Die Metallatome nehmen in den polymeren Ketten gleiche Abstände voneinander ein. Diese liegen aber deutlich über 300 pm, sodaß sich keine Metall-Metall-Wechselwirkungen längs der Ketten ausbilden können. Dies wird durch den gefundenen, das Curie'sche Gesetz befolgenden Paramagnetismus der Verbindungen bestätigt.

Die Darstellung der Komplexe in geschmolzener Benzoesäure stellt eine elegante Synthesemethode dar, bei der die Substanzen in der Regel als Einkristalle, zumindest aber in mikrokristalliner Form erhalten werden und ein Aufarbeiten der Reaktionsprodukte praktisch entfällt.

Die reduzierenden Eigenschaften der Benzoesäureschmelze machen sich jedoch bei den Versuchen zur Darstellung von dreiwertigen Eisen-, Ruthenium- und Kobaltbenzoat-Komplexen unangenehm bemerkbar. Hier müssen andere Synthesewege gesucht werden, die unter thermisch milderen Bedingungen durchgeführt werden können.

Es gibt jedoch noch eine Vielzahl von anderen Übergangsmetallverbindungen - man denke nur an die Acetylacetonate der dreiwertigen Übergangsmetalle von Titan bis Mangan oder an die Metallcarbonyle - deren Umsetzung mit Benzoesäure weitere neue Verbindungen mit interessanten Kristallstrukturen verspricht.

3.1. Auswertung der IR-Spektren

Carboxylationen $RCOO^-$ besitzen eine verhältnismäßig niedrige Symmetrie. Die Carboxylatfunktion COO^- selbst gehört zur Punktgruppe C_{2v} und so bestimmt die Geometrie des Restes R, ob diese Symmetrie voll ausgebildet oder nur eine der Untergruppen C_2, C_s oder C_1 verwirklicht wird. Zu allen diesen Punktgruppen gehören nur nicht entartete Symmetrierassen A und B. Deshalb läßt sich die Symmetrieerniedrigung, die bei der Koordination der Carboxylatgruppe an ein Metallion auftreten kann, nicht anhand einer Aufspaltung von zuvor entarteten Normalschwingungen im IR-Spektrum direkt ablesen. Als Kriterium zur Beurteilung des vorliegenden Koordinationstyps bleibt daher nur die Lage der Banden.

Die Zuordnung der Normalschwingungen zu den beobachteten Banden ist sowohl für das Acetation im Natriumacetat [71,72,73,74] als auch für das Benzoation in Alkalibenzoaten [75] durchgeführt worden. Für beide Ionen wurde dabei die Punktsymmetrie C_{2v} angenommen. Beim Acetation erscheint dies wegen der freien Drehbarkeit der Methylgruppe um die C–C - Einfachbindung gerechtfertigt und beim Benzoation wird die Carboxylatfunktion in das mesomere System des Phenylrings miteinbezogen, wenn sie koplanar zu ihm angeordnet ist. Im Übergangsmetall-Komplex erniedrigt sich die Symmetrie des koordinierenden Benzoations auf C_2, da die Ebene des Phenylrings gegenüber der Ebene der Carboxylatfunktion mehr oder weniger stark verdreht wird. Für die Carboxylationen sind unter anderem die in Abbildung 22 gezeigten Koordinationstypen möglich.

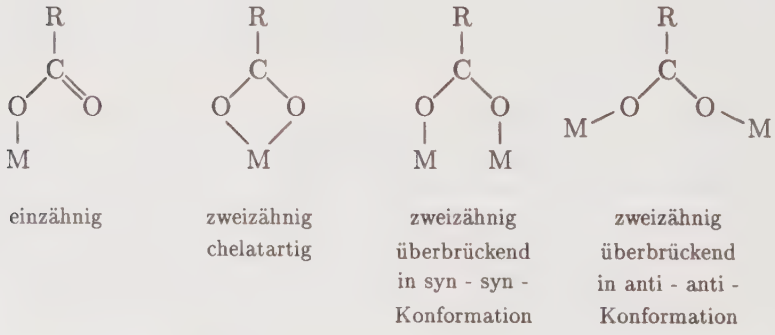


Abb. 22: Einige Koordinationstypen von Carboxylatliganden

Dabei sind die zweizähnigen Benzoatgruppen in der Regel symmetrisch gebunden, d.h. die Metall-Sauerstoff- und die Kohlenstoff-Sauerstoff-Abstände sind jeweils gleich groß. In Einzelfällen können jedoch auch ungleiche Metall-Sauerstoff-Abstände auftreten.

Die Koordination der Carboxylationen wirkt sich hauptsächlich auf die Lage der CO_2-Valenzschwingungen ν_{as} und ν_s aus. Diese erscheinen im ionischen Benzoat bei 1560 und 1392 cm^{-1} mit einer Differenz $\Delta\nu = 168$ cm^{-1} [75] bzw. im ionischen Acetat bei 1578 und 1414 cm^{-1} mit $\Delta\nu = 164$ cm^{-1} [71]. Bei einzähniger Koordination nimmt die Frequenz der symmetrischen Valenzschwingung ν_s ab, die der antisymmetrischen ν_{as} dagegen zu, sodaß eine Annäherung an die Bandenlage der Carbonsäure mit lokalisierter C–O - Einfach- und C=O - Doppelbindung erfolgt. In der dimeren Benzoesäure liegen diese Banden bei $\nu_{as} = 1686$ cm^{-1} und $\nu_s = 1287$ cm^{-1}, mit $\Delta\nu = 399$ cm^{-1} [76]. Bei der als Monomer vermessenen Essigsäure ist der Abstand $\Delta\nu = 504$ cm^{-1} zwischen $\nu_{as} = 1770$ cm^{-1} und $\nu_s = 1266$ cm^{-1} noch größer [77,78].

Bei zweizähnig koordinierenden Carboxylationen kommt dem Winkel O-C-O entscheidende Bedeutung zu. Mit kleiner werdendem Winkel, was besonders für die viergliedrigen Chelatringe zutrifft, verschiebt sich die Frequenz ν_{as} zu niedriger und die Frequenz ν_s zu höherer Energie. Die Differenz $\Delta\nu$ wird also kleiner. Als Faustregel gilt: die Differenz $\Delta\nu$ ändert sich um $\pm$ 44 cm^{-1}, wenn der Winkel O-C-O um $\pm$ 5° variiert wird [78]. Überbrückende Carboxylatgruppen schließlich ergeben $\Delta\nu$-Werte zwischen 100 und 160 cm^{-1}, ihre Valenzschwingungen liegen also ähnlich wie in ionischen Carboxylaten. Die CO_2-Deformationsschwingungsbanden weisen in ihrer Lage ebenfalls eine Abhängigkeit vom Winkel O-C-O auf ($\nu_{def} \pm 24$ cm^{-1}, wenn Winkel O-C-O $\mp$ 5° [78]), jedoch soll hierauf nicht näher eingegangen werden.

Aus den IR-Spektren kann also durch die Bestimmung der Lage der CO_2-Valenzschwingungen ν_{as} und ν_s und ihrer Differenz $\Delta\nu$ die Koordinationsart der beteiligten Carboxylatgruppen ermittelt werden. Als grobe Orientierung gilt dabei:

	$\Delta\nu$	< 100 cm^{-1}	bedeutet	chelatartige Koordination
100 cm^{-1} <	$\Delta\nu$	< 180 cm^{-1}	bedeutet	überbrückende Koordination
	$\Delta\nu$	> 200 cm^{-1}	bedeutet	einzähnige Koordination

Für die Aufnahme der IR-Spektren diente ein PERKIN-ELMER-Gitterspektralphotometer 597. Die Substanzen wurden als KBR-Preßlinge vermessen. In den Abbildungen 23 bis 27 sind die IR-Spektren wiedergegeben. Die Wellenzahlen der CO_2-Valenzschwingungen sind bei den entsprechenden Banden angeschrieben.

3.2. DTA/DTG-Messungen

Die thermoanalytischen Untersuchungen wurden mit einem Simultan Thermo Analyse Gerät STA 409 der Firma NETZSCH unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Aufheizgeschwindigkeit der Proben betrug 2 K pro Minute. Die Maxima der DTG-Kurven sowie die entsprechenden Massenabspaltungen sind im allgemeinen Teil bei der Besprechung der einzelnen Substanzen tabelliert.

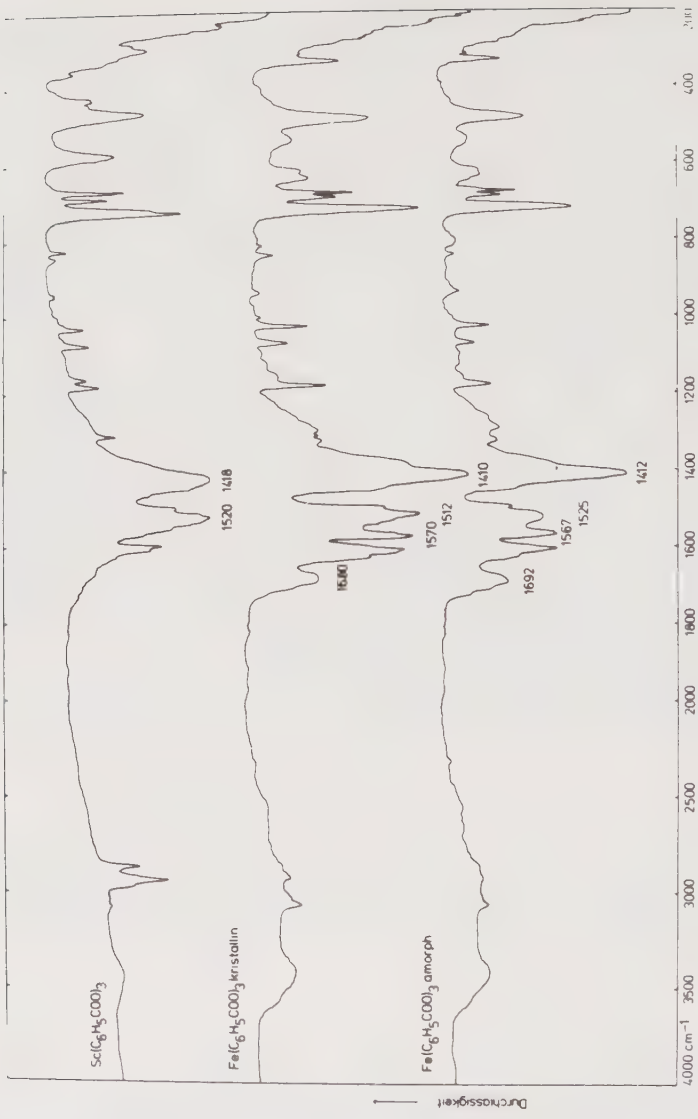


Abb. 23: Die IR-Spektren der Metall(III)-benzoate $Sc(C_6H_5COO)_3$, $Fe(C_6H_5COO)_3$ kristallin und $Fe(C_6H_5COO)_3$ amorph

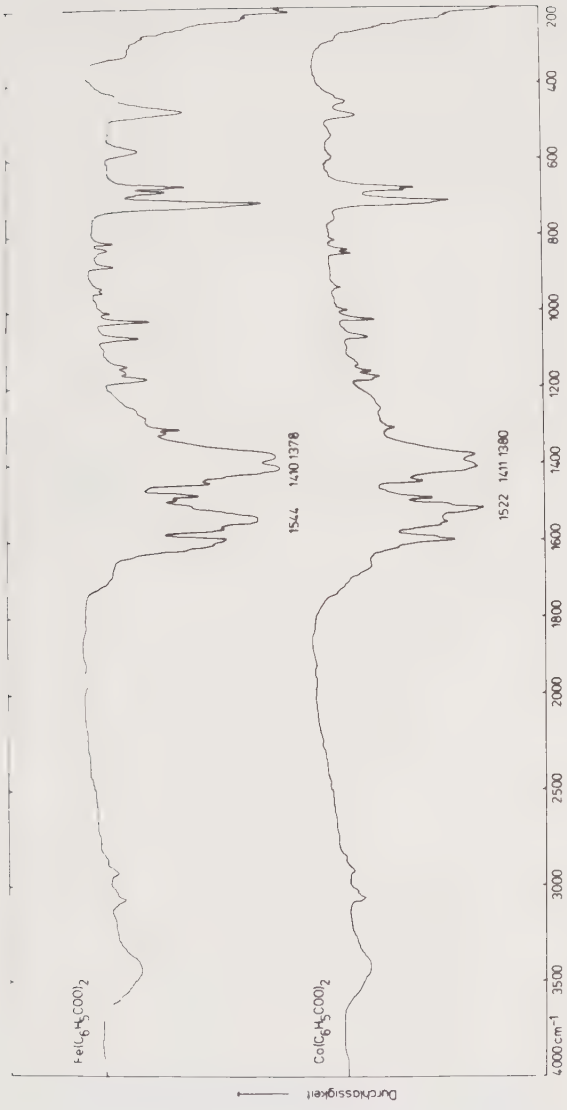


Abb. 24: Die IR-Spektren der polymeren Metall(II)-benzoate $Fe(C_6H_5COO)_2$ und $Co(C_6H_5COO)_2$

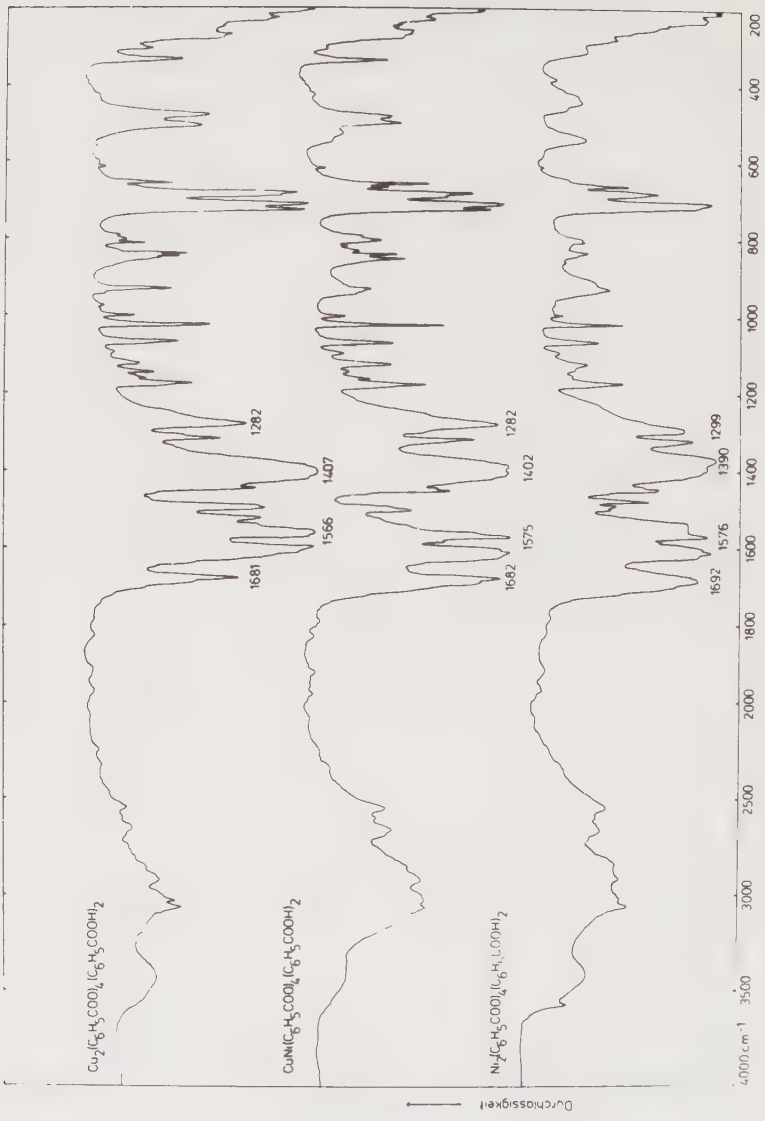


Abb. 25: Die IR-Spektren der Komplexe
$M_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$, $M_2 = Cu_2$, CuNi, Ni_2

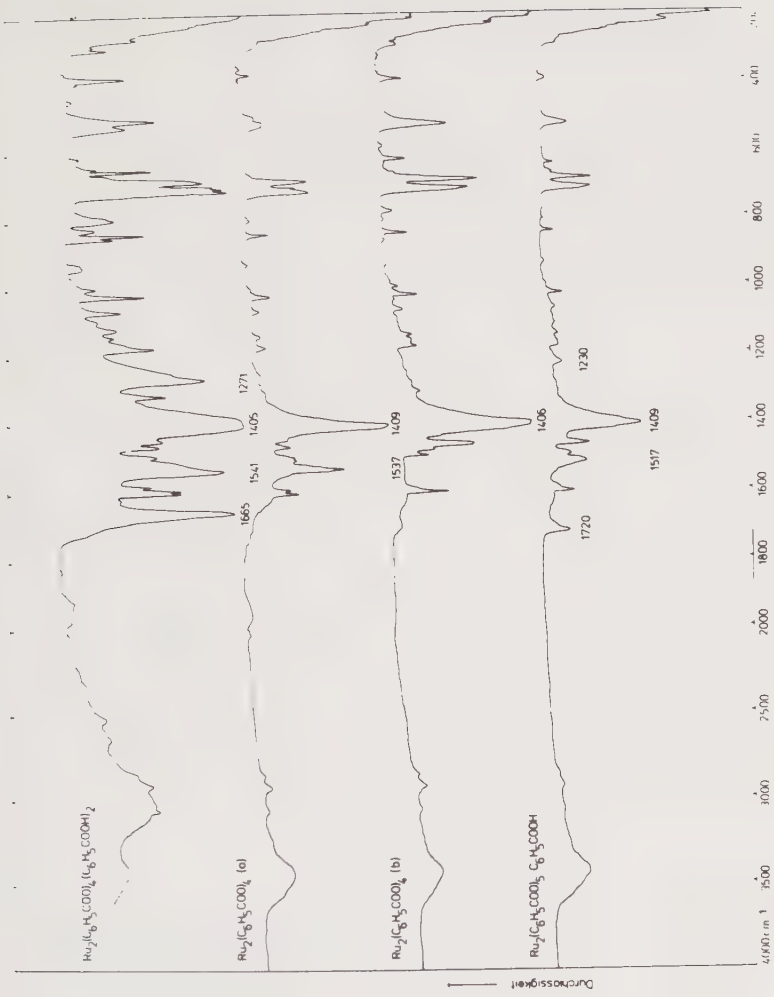


Abb. 26: Die IR-Spektren der Rutheniumbenzoat-Komplexe
$Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$
$Ru_2(C_6H_5COO)_4$ (a) durch thermische Zersetzung erhalten
(b) aus deuterierter Benzoesäure dargestellt
$Ru_2(C_6H_5COO)_5 \cdot C_6H_5COOH$

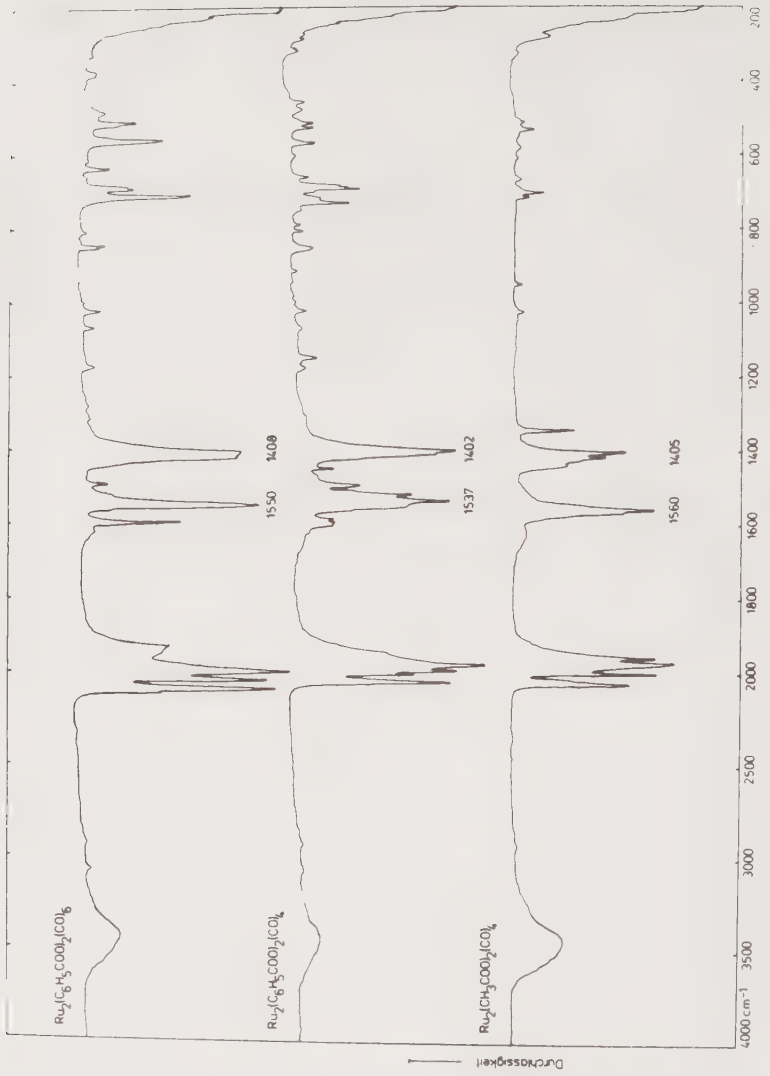


Abb. 27: Die IR-Spektren der Rutheniumcarbonylcarboxylate
$Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_6$
$Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$
$Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_4$

3.3. Auswertung der Suszeptibilitätsmessungen

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden mit einer Magnetwaage Binder E 10 D 1 der Firma BRUKER nach dem Gouy-Prinzip [79] vorgenommen. Hierzu wurden die feinverriebenen Substanzen unter Vakuum in getrocknete, geeichte Glasröhrchen mit einem Durchmesser von 2 mm abgefüllt. Die abgeschmolzenen Röhrchen wurden so zwischen die Polschuhe des Magneten gebracht, daß sich das eine Ende der Probe im Gebiet maximaler Feldstärke H'_{max}, das andere Ende durch Anbringen einer Weicheisenplatte bei H = 0 befand. Es wurde bei drei verschiedenen Feldstärken gemessen und, da keine Feldstärkenabhängigkeit der Suszeptibilität festgestellt werden konnte, über die drei Werte gemittelt.

Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgte nach der Gleichung

$$\chi_{exp} = \frac{2 \cdot h \cdot MG}{m \cdot H'^2_{max}} \cdot \frac{\Delta m - \Delta m_{R\ddot{o}}}{K} - \chi_{dia}$$

χ_{exp}	...	die um den diamagnetischen Anteil der einzelnen Atome korrigierte Molsuszeptibilität
h	...	Füllhöhe des Röhrchens
MG	...	Molekulargewicht der Probensubstanz bezogen auf ein paramagnetisches Ion
m	...	Probenmasse
H'_{max}	...	magnetische Feldstärke
Δm	...	scheinbare Massendifferenz
$\Delta m_{R\ddot{o}}$	...	Röhrchenkorrektur
K	...	Feldstärkenfaktor
χ_{dia}	...	diamagnetischer Anteil der einzelnen Atome

Das magnetische Moment eines Ions wurde über die Langevin'sche Beziehung nach der Gleichung

$$\mu_{exp} = \sqrt{\frac{3 \cdot k}{N_A} \cdot \chi_{exp} \cdot T}$$

berechnet.

μ_{exp}	...	experimentell bestimmtes magnetisches Moment
k	...	Boltzmann-Konstante
N_A	...	Avogadro-Konstante
T	...	absolute Temperatur

Die diamagnetischen Korrekturen für die Übergangsmetallionen [80,81] und die Benzoationen bzw. Benzoesäuremoleküle [82] betragen:

Fe^{3+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Ru^{2+}	Ru^{1+}	$C_6H_5COO^-$	C_6H_5COOH	
-10	-13	-12	-11	-12	-29	-36	-71	-73	$\cdot 10^{-6}$ cm^3/mol

In Tabelle 16 sind die Daten für die vermessenen Substanzen sowie die Meßergebnisse bei Raumtemperatur aufgelistet.

Tab. 16: Zusammenstellung der substanzspezifischen Daten und der Ergebnisse der
$Fe(C_6H_5COO)_3$ ... Fe(III) $Fe(C_6H_5COO)_2$ ... Fe(II)
$Co(C_6H_5COO)_2$ ... Co(II)

Substanz	Fe(III)	Fe(II)	Co(II)
Molekulargewicht in g/mol	419,19	298,08	301,17
Probenmasse in g	0,3553	0,3321	0,4341
Füllhöhe in cm	15,35	15,07	17,58
H'^2_{max} in 10^6 mg/cm^2	5,8	5,86	5,86
χ_{dia} in 10^{-6} cm^3/mol	-223	-155	-154
χ_{exp} bei RT in 10^{-3} cm^3/mol	3,851	8,998	7,843
μ_{exp} bei RT in B.M.	3,01	4,60	4,29
$\mu_{s.o.}$ in B.M.	5,92	4,90	3,87
Befolgung des Curie-Weiß'schen			
Gesetzes im Temperaturbereich in °C	-150 bis 130	-150 bis 150	-160 bis 120
Korrelationskoeffizient	0,992	0,99992	0,9992
Curie-Weiß'sche Konstante in K	-380	-8	5

Im $Fe(C_6H_5COO)_3$ treten innermolekulare, antiferromagnetische Kopplungen auf. Dies äußert sich in dem gegenüber dem spin-only-Wert von 5,92 B.M. auf etwa die Hälfte erniedrigte magnetischen Moment (Abb. 28) und in der großen Curie-Weiß'schen Konstante von -380 K.

Sowohl $Fe(C_6H_5COO)_2$ als auch $Co(C_6H_5COO)_2$ weisen mit den Termen $^5T_{2g}$ bzw. $^4T_{1g}$ für oktaedrische Umgebung der Metallatome dreifach entartete Grundzustände auf. Es ist also Spin-Bahn-Kopplung zu erwarten, und das effektive magnetische Moment berechnet sich für den Fall, daß die Multiplettaufspaltung viel kleiner als die thermische Energie ist, nach der Formel [56]

$$\mu_{eff} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \cdot \mu_B$$

Die hieraus resultierenden magnetischen Momente von 5,48 B.M. für Fe^{2+} und 5,20 B.M. für Co^{2+} werden aber im Experiment nicht ganz erreicht (Abb. 28). In der Eisen-Verbindung liegt das magnetische Moment mit 4,60 B.M. sogar noch etwas unter dem spin-only-Wert. Das Bahnmoment scheint also völlig unterdrückt zu werden. Es ist aber auch durchaus möglich, daß eine teilweise Oxidation zu Fe^{3+} und die dann auftretenden antiferromagnetischen Kopplungen das magnetische Moment erniedrigen. Die Kobalt-Verbindung weist in Übereinstimmung mit anderen Kobalt(II)-carboxylat-Komplexen [83] mit 4,29 B.M. (Abb. 28) ein Moment auf, das etwa in der Mitte zwischen dem spin-only-Wert und dem unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung berechneten Wert liegt. Eine Erklärung hierfür ist in dem stark verzerrten Koordinationspolyeder der einen Hälfte der Kobaltatome zu suchen. Dadurch wird die Entartung des Grundterms aufgehoben und das Bahnmoment unterdrückt. Auf die Berechnung des bei T - Termen

Suszeptibilitätsmessungen der Verbindungen

$Cu_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ ... Cu_2 $CuNi(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ ... CuNi

$Ni_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ ... Ni_2 $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ ... Ru_2

Cu_2	CuNi	Ni_2	Ru_2
427,90	425,48	423,07	465,43
0,3152	0,4297	0,4541	0,5068
14,45	14,85	17,57	20,77
5,84	5,84	5,84	5,48
-226	-227	-227	-244
1,098	1,170	4,019	1,637
1,61	1,66	3,07	1,96
1,73	—	2,83	4,90
10 bis 150	-150 bis 150	-150 bis 150	-180 bis 160
0,990	0,997	0,9998	0,9990
-870	-290	3	-120

temperaturabhängigen Beitrags der Spin-Bahn-Kopplung nach Kotani wurde verzichtet, da durch diese Symmetrieerniedrigung die Annahme eines oktaedrischen Ligandenfeldes nicht mehr gerechtfertigt erscheint.

Bei den Zweikernkomplexen $M_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$, M_2 = Cu_2, CuNi, Ni_2, Ru_2, (Abb. 29, 30 und 31) zeigt der Kupfer-Komplex mit magnetischen Momenten von 0,92 bis 1,83 B.M. innermolekulare, antiferromagnetische Kopplungen, wie sie in anderen Kupfercarboxylat-Komplexen [2,56] ebenfalls gefunden werden. Die Entkopplungstemperatur liegt bei etwa 0°C (Abb. 30). Der gemischte Kupfer-Nickel-Komplex gehorcht dagegen im beobachteten Temperaturbereich mit Momenten von 1,29 bis 1,78 B.M. dem Curie-Weiß'schen Gesetz. Die große Curie-Weiß'sche Konstante Θ = -290 K deutet auch hier antiferromagnetische Wechselwirkungen an. Im Nickel-Komplex wird praktisch das Curie'sche Gesetz befolgt. Das magnetische Moment beträgt 3,07 B.M. bei Raumtemperatur. Es entspricht damit dem unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung berechneten modifizierten spin-only-Wert für den $^3A_{2g}$-Grundterm des Ni^{2+}-Ions. Das magnetische Moment des Ruthenium-Komplexes beträgt bei Raumtemperatur 1,96 B.M. pro Rutheniumatom. Damit bleiben im dimeren Komplex von den zwölf d-Elektronen nur zwei ungepaart.

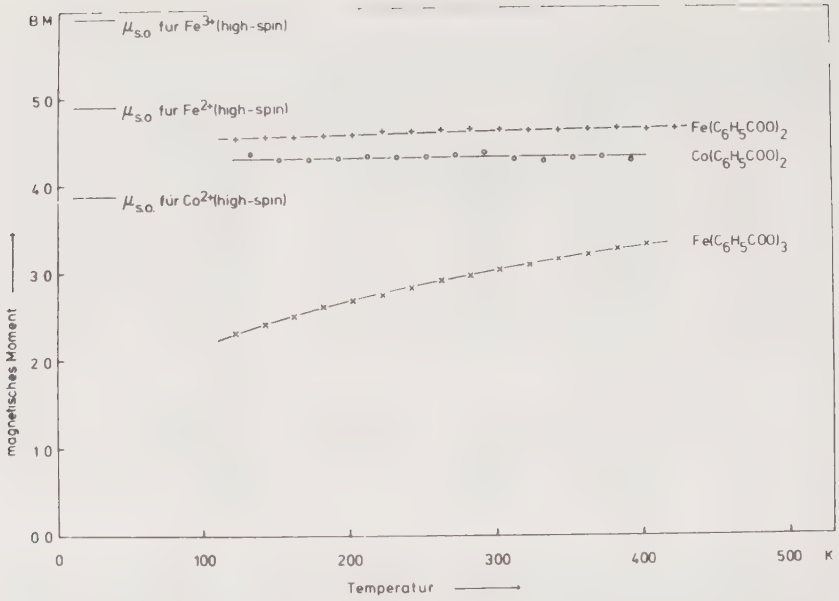


Abb. 28: Die magnetischen Momente von $Fe(C_6H_5COO)_3$, $Fe(C_6H_5COO)_2$ und $Co(C_6H_5COO)_2$ als Funktion der Temperatur

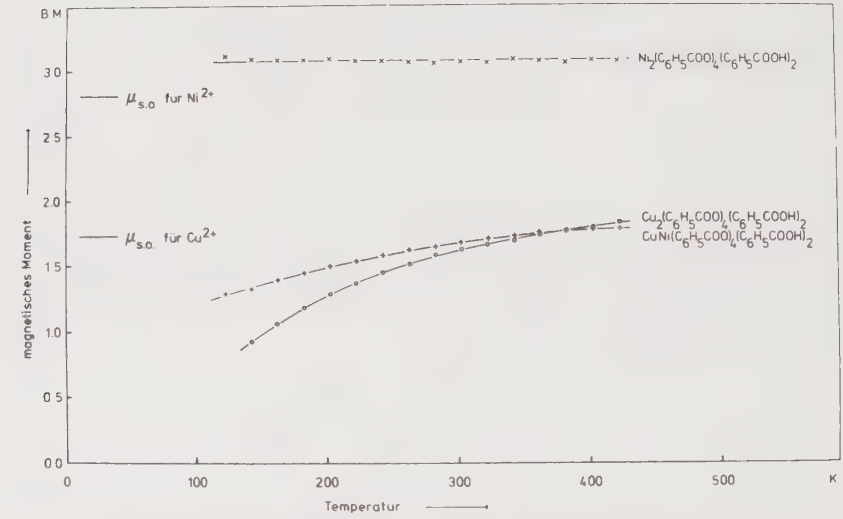


Abb. 29: Die magnetischen Momente von $M_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$, $M_2 = Cu_2$, CuNi, Ni_2, als Funktion der Temperatur

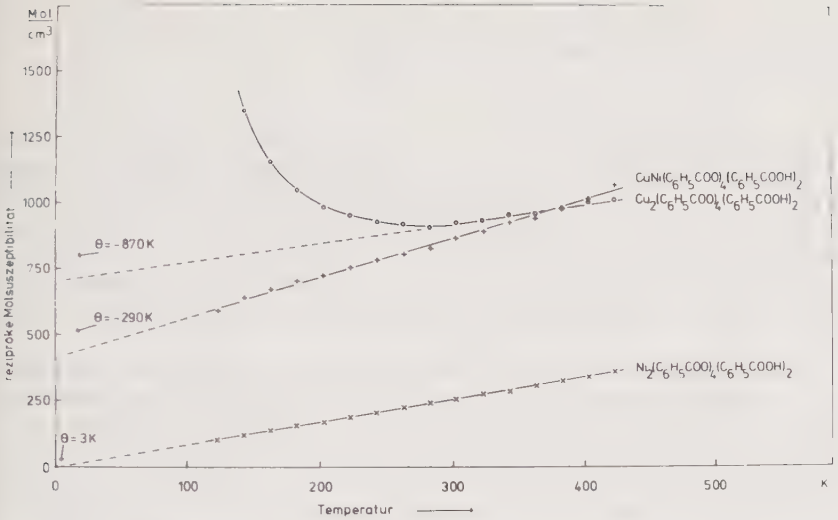


Abb. 30: Die reziproken Molsuszeptibilitäten von $M_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$, $M_2 = Cu_2$, CuNi, Ni_2, als Funktion der Temperatur

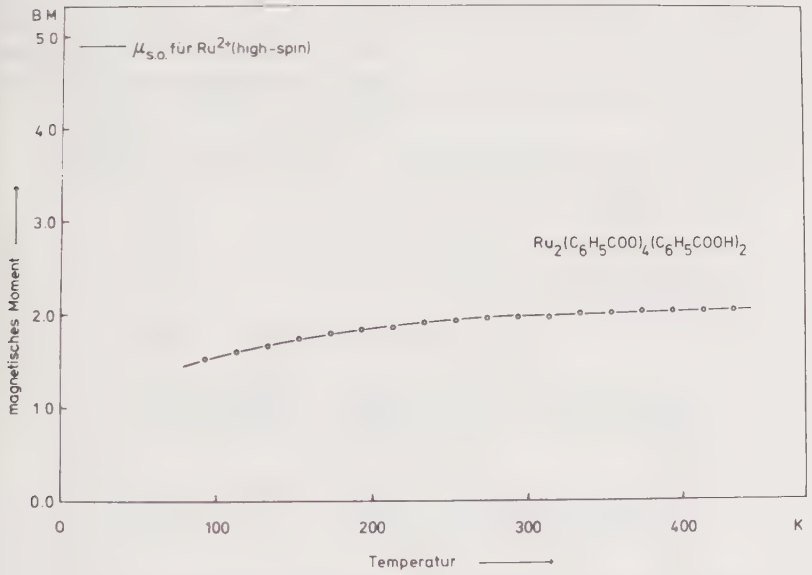


Abb. 31: Das magnetische Moment von $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ als Funktion der Temperatur

3.4. Auswertung der Mößbauerspektren

Die ^{57}Fe-Mößbauerspektren wurden mit einer Geräteeinheit der Firma ELSCINT bei Raumtemperatur aufgenommen. Ihre Auswertung erfolgte mit dem Programm MOSFUN von E. W. Müller, Mainz, auf dem Rechner UNIVAC 1100/80. In Abbildung 32 sind die Spektren der vermessenen Substanzen dargestellt. Die Kreuze entsprechen den Meßpunkten, während die durchgezogenen Linien die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelten Ausgleichskurven wiedergeben. Außerdem sind die einzelnen Peaks eingezeichnet, deren Überlagerung das jeweilige Gesamtspektrum ergibt.

Eisen(III)-benzoat zeigt sowohl in seiner amorphen als auch in seiner kristallinen Form ein Dublett (Tab. 17). Die auf metallisches Eisen bei 15°C bezogenen Isomerie-Verschiebungen sind im Rahmen der Fehlergrenzen identisch und liegen im erwarteten Bereich für Fe^{3+} mit δ-Werten zwischen +0,2 und +0,6 mm/s [84]. Die Quadrupolaufspaltung zum Dublett ist die Folge eines elektrischen Feldgradienten am Ort des Eisenkerns. Dies bedeutet für die Anordnung der Liganden um das Eisenion eine Lokalsymmetrie, die gegenüber der idealen Oktaedersymmetrie erniedrigt ist. Das Auftreten eines einzigen Dubletts zeigt, daß alle Eisenionen gleichartig koordiniert sind.

Dagegen treten im Eisen(II)-benzoat zwei unterschiedlich koordinierte Eisenionen auf (Tab. 17). Das Singulett stammt von einem Eisenion, das praktisch ideal oktaedrisch koordiniert ist und wahrscheinlich in einem Symmetriezentrum liegt. Die große Quadrupolaufspaltung des Dubletts deutet eine stark verzerrte Koordinationsgeometrie des zweiten Eisenions an. Aufgrund der vergleichbaren Peakintensitäten kann auf dieselbe Häufigkeit der beiden unterschiedlichen Eisenionen geschlossen werden.

Tab. 17: Auswertung der Mößbauerspektren der Eisenbenzoat-Komplexe $Fe(C_6H_5COO)_3$ und $Fe(C_6H_5COO)_2$
ausgewertete Parameter:
Isomerie-Verschiebung δ (bezogen auf metallisches Eisen)
Quadrupolaufspaltung ΔE_Q
Halbwertsbreite lw
alle Angaben in mm/s (Standardabweichungen in Klammern)

	δ	ΔE_Q	lw
$Fe(C_6H_5COO)_3$ amorph	0,435(6)	0,501(9)	0,18(1)
$Fe(C_6H_5COO)_3$ kristallin	0,437(20)	0,495(30)	0,18(5)
$Fe(C_6H_5COO)_2$ Dublett	0,840(5)	1,610(9)	0,127(7)
$Fe(C_6H_5COO)_2$ Singulett	0,804(3)	—	0,126(5)

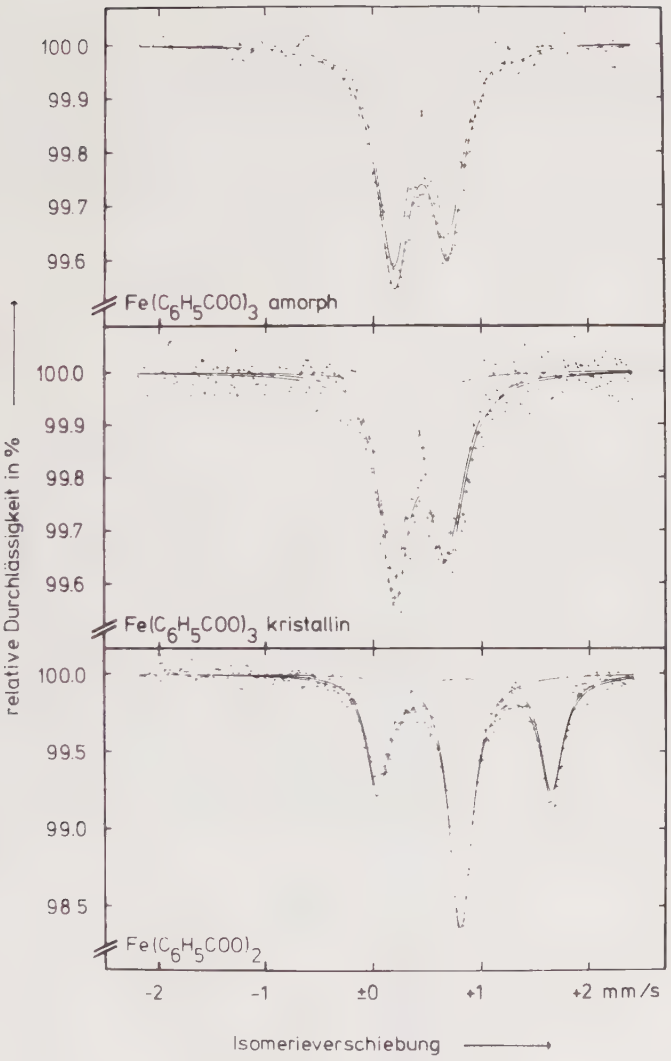


Abb. 32: Die Mößbauerspektren der Eisenbenzoat-Komplexe $Fe(C_6H_5COO)_3$ (amorph), $Fe(C_6H_5COO)_3$ (kristallin) und $Fe(C_6H_5COO)_2$

3.5. Elementaranalysen

Die Bestimmung der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte erfolgte durch Verbrennungsanalyse mit einem Gerät der Firma CARLO ERBA, Modell 1104. Die Ergebnisse sind im Kapitel Synthesevorschriften bei den jeweiligen Substanzen angegeben.

Die zu niedrig liegenden Kohlenstoff-Werte bei den Analysen der nickelhaltigen Verbindungen müssen auf meßtechnische Probleme zurückgeführt werden, da z.B. die Analyse von fein verriebenen Einkristallen der Verbindung $CuNi(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ dieselben Werte wie im mikrokristallinen Pulver ergibt.

3.6. Zählrohraufnahmen an mikrokristallinen Pulvern

Die Aufnahme der Pulverröntgendiagramme erfolgte mit einem Zählrohrgoniometer der Firma PHILLIPS. Die Substanzen wurden fein verrieben und mit Klebstoff auf Glasplättchen aufgetragen.

Aus den abgelesenen 2θ-Werten wurden die $\sin^2\theta$-Werte und über die Bragg'sche Gleichung $2d \cdot sin\theta = \lambda$ die Netzebenenabstände d berechnet. Als Wellenlänge wurde dabei das gewichtete Mittel der Wellenlängen der beiden CuK_α-Strahlungen $\bar{\lambda} = 154{,}178$ pm eingesetzt. Die auf $\pm$ 0,1° genaue Ablesung des Winkels entspricht einer Toleranz von etwa $\pm$ 0,0005 in den $\sin^2\theta$-Werten. Die Intensitäten der Reflexe wurden anhand der Peakhöhe geschätzt und auf den höchsten Peak normiert.

Die Indizierung der Reflexe und damit die Bestimmung der Gitterkonstanten gelang nach dem Verfahren von P. M. de Wolff [85]. Anschließend wurden die Gitterkonstanten mit Hilfe des Programmes GIVER von K. Krogmann, Karlsruhe, verfeinert.

Bei der Verbindung $Ni_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ und der durch thermische Zersetzung erhaltenen Modifikation von $Ru_2(C_6H_5COO)_4$ war eine Indizierung nicht möglich.

Tab. 18: Reflexabfolge und Indizierung der Verbindung $Sc(C_6H_5COO)_3$

Den berechneten $\sin^2\theta$-Werten liegen die verfeinerten Gitterkonstanten

a = 2082,8±1,5 pm, b = 1059,3±1,0 pm, c = 956,8±0,8 pm,
α = 90,13±0,06°, β = 98,46±0,08°, γ = 90,21±0,08°

zugrunde.

I in %	d in pm	$\sin^2\theta_{gef}$	$\sin^2\theta_{ber}$	h	k	l
76	1058,9	0,00530	0,00530	0	1	0
100	1023,8	0,00567	0,00560	2	0	0
42	944,6	0,00666	0,00664	0	0	1
			0,00667	1	-1	0
10	819,0	0,00886	0,00893	1	0	1
62	740,4	0,01084	0,01085	2	-1	0
			0,01094	2	1	0
66	554,6	0,01932	0,01925	2	-1	1
			0,01941	2	1	1
50	531,5	0,02104	0,02110	0	2	0
50	515,8	0,02234	0,02240	4	0	0
28	462,8	0,02775	0,02761	4	-1	0
			0,02779	4	1	0
24	439,0	0,03084	0,03069	4	-1	-1
			0,03080	4	1	-1
16	432,2	0,03182	0,03177	0	1	-2
			0,03191	0	1	2
28	421,8	0,03340	0,03365	3	-2	0
			0,03376	3	0	-2
8	400,4	0,03706	0,03716	5	0	-1
14	389,9	0,03910	0,03906	3	1	-2
			0,03906	3	-1	-2
52	368,5	0,04376	0,04377	4	2	0
26	351,3	0,04815	0,04787	0	2	2
10	345,3	0,04984	0,04969	2	2	-2
			0,04979	2	-2	-2
8	336,1	0,05261	0,05258	5	0	-2
28	326,4	0,05577	0,05584	6	1	0
10	315,5	0,05972	0,05972	0	0	3
10	302,3	0,06504	0,06512	0	1	3
8	291,7	0,06985	0,06990	3	3	1
6	249,9	0,09518	0,09509	8	1	0

Tab. 19: Reflexabfolge und Indizierung der Verbindung $Fe(C_6H_5COO)_3$

Den berechneten $\sin^2\theta$-Werten liegen die verfeinerten Gitterkonstanten

a = 2790,8±4,5 pm, b = 1504,2±2,8 pm, c = 1150,8±2,6 pm,
β = 103,54±0,14°

zugrunde.

I in %	d in pm	$\sin^2\theta_{gef}$	$\sin^2\theta_{ber}$	h	k	l
100	1500,3	0,00264	0,00263	0	1	0
36	1358,5	0,00322	0,00323	2	0	0
92	1118,5	0,00475	0,00475	0	0	1
11	1011,4	0,00581	0,00586	2	1	0
11	966,6	0,00636	0,00647	1	0	1
8	891,3	0,00748	0,00737	0	1	1
9	766,7	0,01011	0,00981	2	0	1
13	753,0	0,01048	0,01051	0	2	0
8	724,2	0,01133	0,01131	1	2	0
6	670,7	0,01321	0,01292	4	0	0
8	622,4	0,01534	0,01525	0	2	1
9	559,1	0,01901	0,01899	0	0	2
8	534,4	0,02081	0,02076	3	0	-2
9	510,5	0,02280	0,02281	5	1	0
11	497,4	0,02402	0,02396	4	1	1
8	486,4	0,02512	0,02527	3	2	1
6	480,1	0,02578	0,02589	2	0	2
8	470,0	0,02690	0,02687	2	3	0
14	458,5	0,02827	0,02831	6	0	-1
6	452,9	0,02897	0,02906	6	0	0
25	433,0	0,03169	0,03169	6	1	0
13	411,8	0,03505	0,03508	4	2	-2

Tab. 20: Reflexabfolge und Indizierung der Verbindung $Fe(C_6H_5COO)_2$

Den berechneten $\sin^2\theta$-Werten liegen die verfeinerten Gitterkonstanten

a = 1239,1±1,6 pm, b = 1059,4±2,7 pm, c = 1063,0±1,6 pm,
β = 104,10±0,10°

zugrunde.

I in %	d in pm	$\sin^2\theta_{gef}$	$\sin^2\theta_{ber}$	h	k	l
81	1209,8	0,00406	0,00412	1	0	0
100	1049,0	0,00540	0,00530	0	1	0
77	1033,8	0,00556	0,00559	0	0	1
27	898,6	0,00736	0,00737	1	0	-1
29	703,1	0,01202	0,01204	1	0	1
62	603,4	0,01632	0,01646	2	0	0
21	587,8	0,01720	0,01734	1	1	1
			0,01738	2	0	-1
75	522,1	0,02180	0,02176	2	1	0
			0,02180	1	0	-2
29	517,2	0,02222	0,02236	0	0	2
38	470,7	0,02682	0,02673	2	0	1
			0,02677	0	2	1
33	436,6	0,03118	0,03116	1	0	2
33	432,2	0,03182	0,03202	2	1	1
27	400,6	0,03703	0,03704	3	0	0
23	345,4	0,04980	0,04964	3	0	1
17	335,4	0,05284	0,05275	2	0	-3

Tab. 21: Reflexabfolge und Indizierung der Verbindung
$Cu_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$

Den berechneten $\sin^2\theta$-Werten liegen die verfeinerten Gitterkonstanten

a = 1069,7±1,0 pm, b = 1165,9±1,4 pm, c = 1529,6±1,6 pm,
β = 90,44±0,16°

zugrunde.

I in %	d in pm	$\sin^2\theta_{gef}$	$\sin^2\theta_{ber}$	h	k	l
42	1171,5	0,00433	0,00437	0	1	0
11	1096,8	0,00494	0,00519	1	0	0
100	879,1	0,00769	0,00768	1	0	-1
32	766,3	0,01012	0,01016	0	0	2
33	584,1	0,01742	0,01749	0	2	0
8	533,4	0,02089	0,02078	2	0	0
24	499,4	0,02383	0,02343	2	0	1
44	490,6	0,02469	0,02515	2	1	0
59	464,4	0,02755	0,02723	0	1	3
14	438,3	0,03093	0,03071	2	0	-2
23	428,9	0,03231	0,03226	1	1	-3
44	412,9	0,03485	0,03508	2	1	-2
27	394,0	0,03829	0,03826	2	2	0
16	363,2	0,04506	0,04501	0	1	4
24	329,4	0,05477	0,05481	1	3	2
9	309,1	0,06218	0,06221	0	3	3
8	303,5	0,06452	0,06423	3	2	0
8	294,8	0,06839	0,06842	1	0	-5
13	284,9	0,07322	0,07335	1	1	5
8	252,5	0,09320	0,09315	2	4	-1
3	243,3	0,10042	0,10059	4	2	0

Tab. 22: Reflexabfolge der Verbindung $Ni_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$

I in %	d in pm	$\sin^2\theta_{gef}$	I in %	d in pm	$\sin^2\theta_{gef}$
76	1482,8	0,00270	14	514,6	0,02244
46	1279,2	0,00363	11	481,6	0,02562
100	1194,6	0,00416	3	455,2	0,02868
9	1136,3	0,00460	9	439,8	0,03072
11	842,5	0,00837	4	386,7	0,03975
8	681,0	0,01281	8	373,1	0,04270
11	599,3	0,01654	7	344,4	0,05011

Tab. 23: Reflexabfolge der durch thermische Zersetzung von $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ erhaltenen Modifikation von $Ru_2(C_6H_5COO)_4$

I in %	d in pm	$\sin^2\theta_{gef}$	I in %	d in pm	$\sin^2\theta_{gef}$
36	1329,1	0,00336	37	583,3	0,01747
61	1207,6	0,00407	60	531,8	0,02101
19	1166,3	0,00437	9	501,6	0,02362
42	977,1	0,00622	39	491,7	0,02458
100	875,8	0,00775	16	485,8	0,02518
17	813,1	0,00899	26	474,2	0,02642
21	768,1	0,01007	27	464,6	0,02753
23	730,8	0,01113	24	438,9	0,03084
12	718,4	0,01151	9	427,2	0,03256
32	664,7	0,01345	34	414,4	0,03460

3.7. Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen

3.7.1. Bestimmung der Kristallstrukturen

Von den erhaltenen Einkristallen wurden zunächst Filmaufnahmen mit Buerger-Präzessionskameras der Firmen HUBER, STOE oder ENRAF NONIUS angefertigt. Hieraus ließen sich die Auslöschungssymbole sowie die ungefähren Gitterkonstanten ermitteln. Die Intensitätsmessungen wurden auf automatischen Einkristalldiffraktometern der Firma ENRAF NONIUS mit CuK_α- oder MoK_α-Strahlung bei Raumtemperatur durchgeführt. Aus 25 Reflexen hoher Intensität wurden die genauen Gitterkonstanten durch eine Ausgleichsrechnung bestimmt.

Die Lösung der Strukturen gelang durch die Auswertung der Harker-Symmetrien von Patterson-Synthesen, welche die Lagen der Schweratome ergaben und anschließende Differenzfouriersynthesen [86]. Bei der Verbindung $Fe_3(C_6H_5COO)_4(C_5H_7O_2)_2$ führten die direkten Methoden, in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe gerechnet, zur Lösung des Phasenproblems.

Nach der Verfeinerung aller Nicht-H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren mit Hilfe des über alle symmetrieäquivalenten Reflexe gemittelten Datensatzes, wurde am ungemittelten Datensatz eine empische Absorptionskorrektur [87] angebracht und erneut gemittelt. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden nach der Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren berechnet und in die Strukturfaktorrechnung miteinbezogen. Die endgültigen R-Werte wurden unter Berücksichtigung des Extinktionskoeffizienten [88] in der abschließenden Verfeinerungsrechnung erreicht.

Die Strukturbestimmungen mit dem Programmpaket SDP [86] erfolgten auf den Rechnern PDP 11/60 und VAX 11/750 der Firma DEC.

Alle Zeichnungen mit dem Programm ORTEP von C. K. Johnson, Oak Ridge wurden mit Hilfe eines "intelligent graphics terminal" mit angeschlossenem Plotter der Firma HEWLETT PACKARD Modell 2647 A angefertigt.

Die F_o-F_c- Listen und die Listen der anisotropen Temperaturfaktoren für die Nicht-H-Atome sind gesondert abgeheftet. Sie können bei

Prof. Dr. Joachim Strähle
Institut für Anorganische Chemie I
Auf der Morgenstelle 18
7400 Tübingen

eingesehen werden.

Tabelle 24 gibt einen Überblick über die substanzspezifischen Daten und den Verlauf der Kristallstrukturanalysen.

Tab. 24: Überblick über den Gang der Kristallstrukturanalyse der Verbindungen $Fe(C_6H_5COO)_4(C_5H_7O_2)_2$ ... I $Co(C_6H_5COO)_2$ ... II $CuNi(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ ... III

Substanz		I	II	III
Kristallgröße in mm^3		1,5x0,6x0,4	3,0x0,4x0,3	0,5x0,5x0,4
Auslöschungssymbol		P–	C1c1	$P12_1/n1$
Raumgruppe		$P\bar{1}$	C2/c	$P2_1/n$
Gitterkonstanten				
in pm	a	1016,0±0,3	1739,2±0,4	1073,7±0,2
	b	1099,9±0,2	1413,8±0,3	1167,0±0,2
	c	969,8±0,2	1045,3±0,3	1522,0±0,4
in °	α	92,68±0,02		
	β	105,67±0,02	96,26±0,02	91,32±0,03
	γ	117,57±0,02		
Zellvolumen in 10^6 pm^3		906	2555	1907
Zahl der Formeleinheiten		1	8	2
berechnete Dichte ϱ_x in g/cm^3		1,558	1,566	1,482
Röntgenstrahlung		CuK_α	MoK_α	MoK_α
Beugungswinkelbereich in °		3 - 65	3 - 30	3 - 25
Absorptionskoeffizient in cm^{-1}		101	13	11
Extinktionskoeffizient		$1{,}38 \cdot 10^{-6}$	$5{,}60 \cdot 10^{-8}$	$4{,}99 \cdot 10^{-8}$
R-Werte während				
der Verfeinerung in %				
nur Schweratome		—	38,2	38,6
alle Nicht-H-Atome		19,2	13,2	6,7
mit Absorptionskorrektur		9,0	7,1	5,9
mit anisotropen Temperaturparametern		6,3	4,4	4,6
mit H-Atomen		5,8	3,8	3,5*
R_1 und R_2		5,7 6,5	3,8 4,3	3,5 4,4
ESD		1,481	2,180	1,424
Intensitätswerte $I>3\sigma(I)$		2497	2367	1834
Zahl der Parameter		242	175	257
Verhältnis Reflex : Parameter		10,3 : 1	13,5 : 1	7,1 : 1

* Die Lagen der aciden Wasserstoffatome der Benzoesäuremoleküle in den entsprechenden Komplexen konnten aus Differenzfouriersynthesen erhalten werden. Im Falle des Kupfer-Nickel-Komplexes ließen sich ihre Lageparameter sogar verfeinern.

** Der Datensatz des Komplexes $Ru_2(C_6H_5COO)_4$ war so schlecht, daß nur das Metallatom mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden konnte.

$Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ ... IV $Ru_2(C_6H_5COO)_4$ ... V
$Ru_2(C_6H_5COO)_5 \cdot C_6H_5COOH$ ... VI $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_6$ ... VII
$Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_6$ ... VIII $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$ ... IX

IV	V	VI	VII	VIII	IX
1,0x0,5x0,4	0,7x0,1x0,1	0,8x0,4x0,3	0,5x0,3x0,05	1,5x0,4x0,1	3,0x0,4x0,03
$P12_1/n1$	C1c1	P–	$P12_1/c1$	C1–1	Pbca
$P2_1/n$	C2/c	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	C2/m	Pbca
1091,0±0,3	2171,0±0,5	1178,4±0,3	792,3±0,2	1879,2±0,7	974,9±0,8
1164,1±0,3	1072,1±0,3	1605,3±0,4	2802,6±0,4	1168,3±0,3	2090,5±0,9
1526,8±0,4	1273,4±0,4	1043,9±0,2	1440,9±0,6	1029,3±0,4	1830,1±0,5
		99,07±0,02			
90,53±0,02	110,30±0,03	95,45±0,02	100,65±0,03	103,77±0,04	
		83,22±0,02			
1939	2780	1931	3145	2195	3730
2	4	2	8	4	8
1,594	1,640	1,600	2,063	1,853	1,982
CuK_α	MoK_α	CuK_α	MoK_α	MoK_α	MoK_α
3 - 60	3 - 24	3 - 59	1 - 25	3 - 30	3 -24
70	11	70	19	14	16
$5{,}37 \cdot 10^{-7}$	$1{,}59 \cdot 10^{-7}$	$9{,}68 \cdot 10^{-7}$	$4{,}38 \cdot 10^{-9}$	$3{,}14 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$***
32,3	26,4	28,1	21,5	25,5	23,0
11,4	14,8	13,5	7,5	10,4	7,1
5,7	14,3	6,7	6,4	6,7	5,0
4,4	14,0**	4,1	3,4	4,0	3,9
3,4*	14,0	3,5*	3,2	4,1	3,6
3,2 4,4	14,0 15,9	3,3 3,8	3,1 3,2	4,0 4,1	3,6 4,3
2,272	19,194	2,073	2,897	2,874	5,558
2695	871	4022	2609	1639	1402
254	83	506	398	155	253
10,6 : 1	10,5 : 1	7,9 : 1	6,6 : 1	10,6 : 1	5,5 : 1

*** Bei der Verbindung $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$ führte die Verfeinerung des Extinktionskoeffizienten zu negativen Werten. Deshalb wurde der letzten Verfeinerungsrechnung der voreingestellte Wert $1 \cdot 10^{-6}$ zugrundegelegt.

3.7.2. Beschreibung der Molekülstruktur von $Fe_3(C_6H_5COO)_4(C_5H_7O_2)_2$

$Fe_3(C_6H_5COO)_4(C_5H_7O_2)_2$ bildet polymere Ketten in Richtung der kristallographischen x-Achse (Tab. 25 und 26, Abb. 33 und 34). Von den Eisenatomen sitzt Fe1 auf der speziellen Lage 1a im Ursprung der Elementarzelle, Fe2 liegt fast genau auf der x-Achse bei 1/3, 0, 0. Dadurch kommt es zu einer annähernd linearen Anordnung der Eisenatome. Die Winkel Fe-Fe-Fe betragen 169,2° am Atom Fe2 und aufgrund des Inversionszentrums genau 180° am Atom Fe1. Die Abstände der Eisenatome sind mit Fe1-Fe2 = 341,9 pm und Fe2-Fe2 = 336,2 pm etwa gleich groß . Das Eisenatom Fe1 ist oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen im Abstand von 200,6 bis 227,6 pm umgeben. Die Winkel O-Fe-O weichen höchstens um 9° vom rechten Winkel ab. Dagegen wird Fe2 nur von fünf Sauerstoffatomen in Form einer trigonalen Bipyramide koordiniert. Die Abstände Fe2-O liegen zwischen 197,3 und 224,0 pm. Die Winkel O-Fe2-O in der Äquatorialebene betragen 115,7, 115,8 und 127,7°. Das Eisenatom liegt um 10 pm über dieser Ebene. Demzufolge variieren die Winkel O-Fe2-O zwischen axialen und äquatorialen Sauerstoffatomen von 76,3 bis 97,9°. Mit 165,4° weicht auch der Winkel O31-Fe2-O32' etwas vom gestreckten Winkel ab.

In der polymeren Kette folgen auf einen Oktaeder zwei trigonale Bipyramiden als Koordinationspolyeder. Die trigonalen Bipyramiden werden paarweise über gemeinsame nichtäquatoriale Kanten miteinander verbunden, welche durch ein kristallographisches Inversionszentrum verlaufen. Die Verknüpfung dieser Doppelpolyeder mit den Oktaedern erfolgt über gemeinsame Ecken. Wollte man das immerhin 291,9 pm entfernte Sauerstoffatom O21 noch mit zur Koordinationssphäre des Eisenatoms Fe2 zählen, so hätte man eine über trans-ständige Kanten verknüpfte Oktaederkette vorliegen.

Die Benzoatgruppen verbinden paarweise benachbarte Eisenatome Fe1 und Fe2 miteinander in syn-syn-Konformation, wobei die zweite Benzoatgruppe bereits deutlich zu einer syn-anti-Anordnung hin verzerrt ist. Dagegen verbrücken die Acetylacetonatgruppen jeweils ein Fe1-Atom mit dem übernächsten Fe2-Atom in anti-anti-Konformation und wirken gleichzeitig als Chelatligand auf das dazwischenliegende Fe2-Atom.

Die Koordinationsgeometrie der ersten Benzoatgruppe erscheint mit den Bindungslängen Fe1-O11 = 200,6 pm bzw. Fe2-O12 = 197,3 pm und den aufgrund des großen Eisen-Eisen-Abstandes etwas aufgeweiteten Winkeln Fe1-O11-C1 = 137,5° bzw. Fe2-O12-C1 = 131,3° symmetrisch. Bei der zweiten Benzoatgruppe liegen die Atome Fe1-O21-C2-O22-Fe2 keineswegs in einer Ebene. Vielmehr weichen die Sauerstoffatome O21 um 62 pm nach oben und O22 um 50 pm nach unten von der durch die Atome Fe1, C2 und Fe2 gelegten Ebene ab. Diese Verzerrung äußert sich auch in den Bindungslängen Fe1-O21 = 217,2 pm und Fe2-O22 = 200,3 pm und in den Winkeln Fe1-O21-C2 = 130,4° und Fe2-O22-C2 = 115,0°. Die C-O-Bindungsabstände und die Winkel O-C-O bleiben jedoch unbeeinflußt. Sie liegen in beiden Benzoatgruppen zwischen 124,4 und 128,3 pm bzw. betragen etwa 124°. Die Ebenen der Phenylringe sind gegenüber den Ebenen der Carboxylatfunktionen O11-C1-O12 und O21-C2-O22 um 3,2 bzw. 35,6° verdreht.

Die Geometrie der Acetylacetonatgruppe wird durch den praktisch planaren Sechsring O31-C31-C3-C32-O32-Fe2 bestimmt. Seine Winkel liegen, abgesehen vom Winkel am Eisenatom mit 89,3°, in dem engen Bereich von 124,3 bis 128,3°. Auch die Abstände C3-C31 und C3-C32 bzw. C31-O31 und C32-O32 sind mit etwa 140 pm bzw. 127 pm nahezu identisch. Die Eisen-Sauerstoff-Abstände betragen im Sechsring, also für die Chelatfunktion, 210,8 und 203,3 pm, während sie für die Brückenfunktion mit 227,6 bzw. 224,0 pm deutlich länger sind. Die Winkel Fe1-O31-Fe2 = 102,4° und Fe2-O32-Fe2' = 103,7° sind ebenfalls nahezu gleich groß.

Tab. 25: Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter der Atome in $Fe_3(C_6H_5COO)_4(C_5H_7O_2)_2$.
Die Temperaturparameter (10^4 pm^2) entsprechen dem Ansatz
$B_{eq} = 4/3(a^2B_{11} + b^2B_{22} + c^2B_{33} + abcos\gamma B_{12} + accos\beta B_{13} + bccos\alpha B_{23})$.
(Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z	B_{eq}
Fe1	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	2,13(3)
Fe2	0,3313(1)	0,0022(1)	-0,0221(1)	2,27(2)
O11	-0,0478(4)	-0,1969(4)	-0,0605(5)	3,2(1)
O12	0,1616(4)	-0,1936(4)	-0,1006(5)	3,1(1)
O21	0,0919(5)	0,0698(4)	-0,1766(5)	3,8(1)
O22	0,3521(5)	0,1716(4)	-0,1040(5)	4,1(1)
O31	0,2469(4)	0,0516(4)	0,1360(4)	2,58(9)
O32	0,5236(4)	0,0309(4)	0,1411(4)	2,51(9)
C1	0,0196(6)	-0,2571(5)	-0,0995(6)	2,5(1)
C2	0,2226(6)	0,1651(6)	-0,1733(6)	2,8(1)
C3	0,4720(6)	0,1127(6)	0,3395(6)	2,7(1)
C11	-0,0707(6)	-0,4110(5)	-0,1498(6)	2,4(1)
C12	-0,0027(7)	-0,4856(6)	-0,1858(7)	3,3(2)
C13	-0,0854(8)	-0,6280(6)	-0,2255(8)	4,1(2)
C14	-0,2383(8)	-0,7021(7)	-0,2315(8)	4,2(2)
C15	-0,3082(8)	-0,6298(7)	-0,1959(9)	4,8(2)
C16	-0,2251(7)	-0,4860(6)	-0,1547(8)	4,0(2)
C21	0,2336(6)	0,2778(6)	-0,2563(6)	2,7(1)
C22	0,3565(8)	0,4114(7)	-0,2044(8)	4,4(2)
C23	0,3660(9)	0,5173(8)	-0,2790(9)	6,0(2)
C24	0,2526(9)	0,4850(8)	-0,4130(9)	6,1(2)
C25	0,1323(9)	0,3529(8)	-0,4669(8)	5,1(2)
C26	0,1195(7)	0,2484(7)	-0,3884(7)	3,7(2)
C31	0,3277(6)	0,1057(5)	0,2700(6)	2,6(1)
C32	0,5609(6)	0,0767(6)	0,2772(6)	2,7(1)
C33	0,2619(7)	0,1632(7)	0,3590(7)	3,8(2)
C34	0,7107(7)	-0,0891(8)	0,3753(8)	4,8(2)

Tab. 26: Wichtige interatomare Abstände und Winkel in $Fe_3(C_6H_5COO)_4(C_5H_7O_2)_2$ (Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm

Fe1	Fe2	341,9(1)	Fe2	O12	197,3(3)
Fe2	Fe2'	336,2(2)	Fe2	O22	200,3(4)
Fe1	O11	200,6(3)	Fe2	O31	210,8(3)
Fe1	O21	217,2(4)	Fe2	O32	203,3(3)
Fe1	O31	227,6(3)	Fe2	O32'	224,0(3)
C1	O11	125,9(6)	C31	O31	127,0(6)
C1	O12	128,3(6)	C32	O32	127,6(6)
C2	O21	124,4(6)	C3	C31	140,2(7)
C2	O22	127,1(6)	C3	C32	139,3(7)

Winkel in °

Fe2	Fe1	Fe2	180,0(0)	Fe1	Fe2	Fe2'	169,2(1)
O11	Fe1	O21	93,0(2)	O12	Fe2	O22	127,7(2)
O11	Fe1	O31	91,8(1)	O12	Fe2	O32	115,8(2)
O21	Fe1	O31	92,4(1)	O22	Fe2	O32	115,7(2)
Fe1	O31	Fe2	102,4(1)	Fe2	O32	Fe2'	103,7(1)
Fe1	O11	C1	137,5(3)	O31	Fe2	O32'	165,4(1)
Fe2	O12	C1	131,3(3)	O31	Fe2	O12	97,9(1)
Fe1	O21	C2	130,4(4)	O31	Fe2	O22	91,2(2)
Fe2	O22	C2	115,0(3)	O31	Fe2	O32	89,3(1)
Fe1	O31	C31	132,7(3)	O32'	Fe2	O12	90,8(1)
Fe2	O31	C31	124,7(3)	O32'	Fe2	O22	92,8(2)
Fe2	O32	C32	128,7(3)	O32'	Fe2	O32	76,3(1)
Fe2'	O32	C32	127,0(3)	O31	C31	C3	124,3(5)
O11	C1	O12	124,4(5)	O32	C32	C3	124,9(5)
O21	C2	O22	123,6(5)	C31	C3	C32	128,3(5)

Die Atome Fe2' und O32' werden durch die Symmetrieoperation 1-x, -y, -z erzeugt.

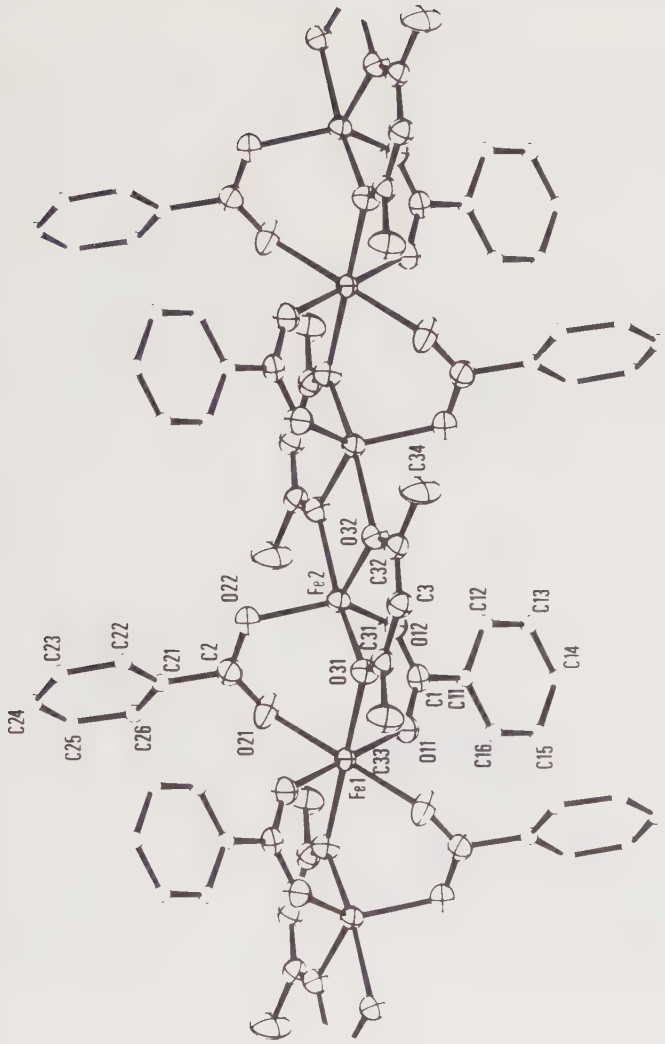


Abb. 33: Die Molekülstruktur von $Fe_3(C_6H_5COO)_4(C_5H_7O_2)_2$

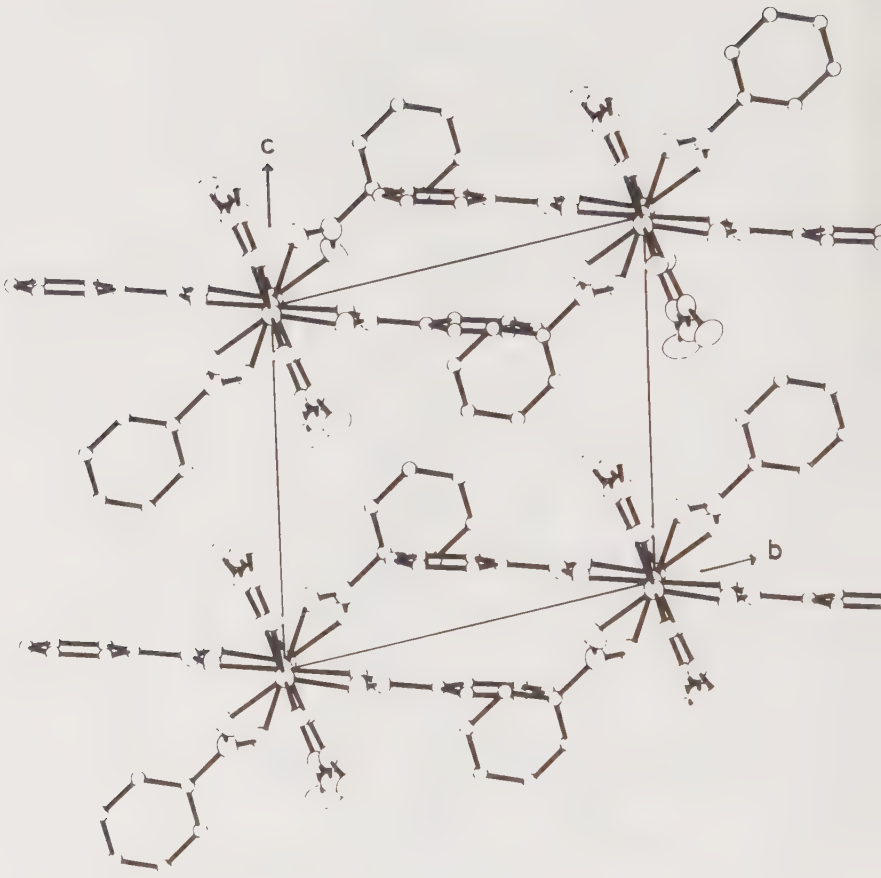


Abb. 34: Projektion der Elementarzelle von $Fe_3(C_6H_5COO)_4(C_5H_7O_2)_2$ auf die b, c - Ebene

3.7.3. Beschreibung der Molekülstruktur von $Co(C_6H_5COO)_2$

$Co(C_6H_5COO)_2$ bildet polymere Ketten in Richtung der kristallographischen z-Achse (Tab. 27 und 28, Abb. 35 und 36). Die Kobaltatome nehmen dabei zwei unterschiedliche spezielle Lagen ein: Co1 liegt auf einem Inversionszentrum in der Lage 4a, Co2 sitzt auf der zweizähligen Achse in 4e. Dadurch kommt es zu einer zick-zack-förmigen Anordnung der Metallatome innerhalb jeder Kette. Der Abstand der Atome Co1 zum Atom Co2 beträgt 314,5 pm bei einem Winkel von 112,4° am Co2-Atom, während der Abstand der Co1-Atome bzw. Co2-Atome untereinander mit 522,7 pm der halben Gitterkonstanten c entspricht.

Das Kobaltatom Co1 ist oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen in den Abständen 200,4, 210,5 und 222,7 pm umgeben, wobei die Winkel O-Co-O sehr nahe beim rechten Winkel liegen. Interessanter ist das Koordinationspolyeder des Kobaltatoms Co2, wo die Winkel O-Co-O zwischen 56 und 120° variieren. Auch die Abstände der Sauerstoffatome zum Zentralatom streuen mit Werten von 193,6, 202,6 und 254,0 pm sehr stark, sodaß das resultierende, beträchtlich verzerrte Oktaeder besser als "bicapped tetrahedron" mit 4 + 2 - Koordination zu beschreiben ist. Die Koordinationspolyeder sind über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft und zwar in trans-Position bezüglich Co1 und in skew-Position bezüglich Co2.

Die Koordination der Kobaltatome durch die Liganden erfolgt auf zwei unterschiedliche Weisen. Eine Sorte Benzoatgruppen verbrückt die Atome Co1 und Co2 in syn-syn-Konformation. Die anderen verbinden paarweise die Atome Co1 untereinander in anti-anti-Konformation und chelatisieren außerdem Co2. Aufgrund des großen Abstandes Co1-Co2 sind die Winkel Co1-O1-C1 und Co2-O3-C1 der syn-syn-koordinierenden Benzoatgruppe auf 133,8 bzw. 127,4° aufgeweitet, während der Winkel O1-C1-O3 mit 124,2° wenig beeinflußt wird. Die Abstände Co1-O1 und Co2-O3 betragen 200,4 und 193,6 pm. Bei der vierfach koordinierenden Benzoatgruppe ergeben sich Abstände der Sauerstoffatome zum Atom Co1 von 210,5 und 222,7 pm und zum Atom Co2 von 202,6 und 254,0 pm. Die Winkel Co1-O2-C2 und Co1'-O4-C2 liegen bei 149,5 und 132,9°. Im ebenen Vierring Co2-O2-C2-O4 sind die Winkel Co2-O2-C2 und Co2-O4-C2 mit 80,4 und 103,8° ebenso unterschiedlich wie die entsprechenden Kobalt-Sauerstoff-Abstände. Da der Winkel am Kohlenstoffatom C2 mit 119,7° praktisch nicht verkleinert wird, bleiben für den Winkel O2-Co2-O4 nur 56°. Die C-O-Bindungsabstände liegen bei beiden Benzoatgruppen im üblichen Bereich von 124,8 bis 127,6 pm. Die Ebenen der Phenylringe sind gegenüber den Ebenen der Carboxylatfunktionen O1-C1-O3 und O2-C2-O4 nur um 15 bzw. 2° verdreht.

Tab. 27: Wichtige interatomare Abstände und Winkel in $Co(C_6H_5COO)_2$ (Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm

Co1	Co1'	522,7(1)	Co1	Co2	314,5(1)
Co1	O1	200,4(2)	Co2	O2	254,0(2)
Co1	O2	210,5(2)	Co2	O3	193,6(2)
Co1'	O4	222,7(2)	Co2	O4	202,6(2)
C1	O1	124,8(3)	C2	O2	125,6(2)
C1	O3	127,8(3)	C2	O4	127,6(3)

Winkel in °

Co2	Co1	Co2'	180,0(0)	O2	Co2	O2'	99,0(1)
Co1	Co2	Co1'	112,4(1)	O2	Co2	O3	86,8(1)
Co1	O1	C1	133,8(2)	O2	Co2	O3'	159,3(1)
Co1	O2	C2	149,5(2)	O2	Co2	O4	56,0(1)
Co1'	O4	C2	132,9(1)	O2	Co2	O4'	79,5(1)
O1	C1	O3	124,2(2)	O3	Co2	O3'	94,8(1)
O1	Co1	O2	91,6(1)	O3	Co2	O4	119,5(1)
O1	Co1	O4'	93,4(1)	O3	Co2	O4'	106,4(1)
O2	Co1	O4'	94,4(1)	O4	Co2	O4'	110,3(1)
Co2	O2	C2	80,4(1)	Co2	O3	C1	127,4(2)
Co2	O4	C2	103,8(1)	O2	C2	O4	119,7(2)

Die Atome Co1', O2', O3', O4' werden durch die Symmetrieoperation -x, y, 1/2 - z, das Atom Co2' durch -x, -y, -z erzeugt.

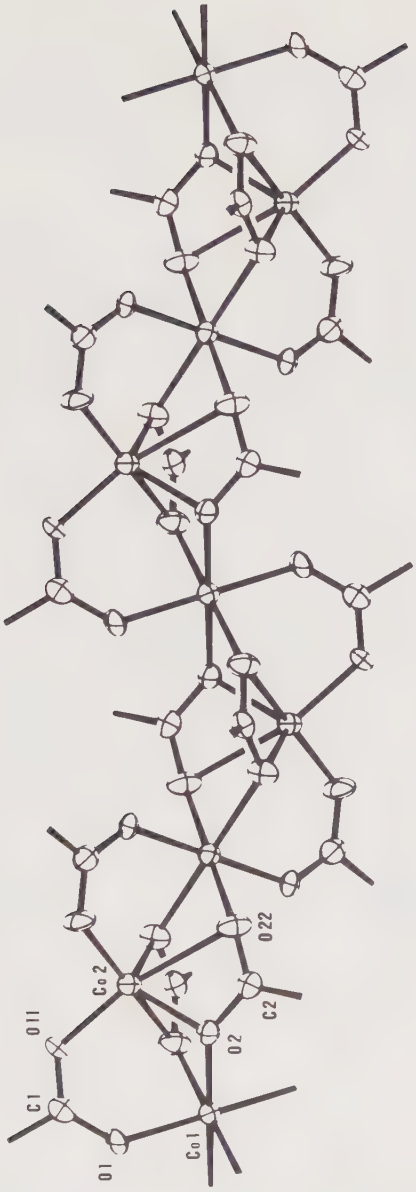


Abb. 35: Die Molekülstruktur von $Co(C_6H_5COO)_2$
(Die Phenylgruppen sind nicht eingezeichnet)

Tab. 28: Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter der Atome in $Co(C_6H_5COO)_2$.
Die Temperaturparameter (10^4 pm^2) entsprechen dem Ansatz $B_{eq} = 4/3(a^2B_{11} + b^2B_{22} + c^2B_{33} + accos\beta B_{13})$.
(Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z	B_{eq}
Co1	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	2,22(1)
Co2	0,0000(0)	0,1237(1)	0,2500(0)	2,41(1)
O1	-0,0189(1)	0,1341(2)	-0,0574(2)	2,96(5)
O2	-0,0887(1)	0,0071(2)	0,1216(2)	3,19(5)
O3	-0,0348(2)	0,2164(2)	0,1201(2)	3,53(5)
O4	-0,0788(1)	0,0418(2)	0,3269(2)	2,67(4)
C1	-0,0368(2)	0,2078(2)	-0,0020(3)	2,56(6)
C2	-0,1109(2)	-0,0045(2)	0,2309(3)	2,43(6)
C11	-0,0632(2)	0,2928(2)	-0,0773(3)	2,88(6)
C12	-0,0673(3)	0,3797(3)	-0,0194(4)	3,91(8)
C13	-0,0928(3)	0,4584(3)	-0,0895(5)	5,3(1)
C14	-0,1154(3)	0,4494(3)	-0,2199(5)	5,4(1)
C15	-0,1113(3)	0,3642(3)	-0,2775(4)	5,3(1)
C16	-0,0844(3)	0,2850(3)	-0,2096(4)	4,08(9)
C21	-0,1767(2)	-0,0684(2)	0,2451(3)	2,67(6)
C22	-0,2129(2)	-0,1160(3)	0,1394(4)	3,67(8)
C23	-0,2719(3)	-0,1789(3)	0,1545(5)	4,9(1)
C24	-0,2950(3)	-0,1948(3)	0,2746(5)	5,1(1)
C25	-0,2593(2)	-0,1479(3)	0,3784(4)	4,38(9)
C26	-0,2010(2)	-0,0838(3)	0,3656(4)	3,23(7)

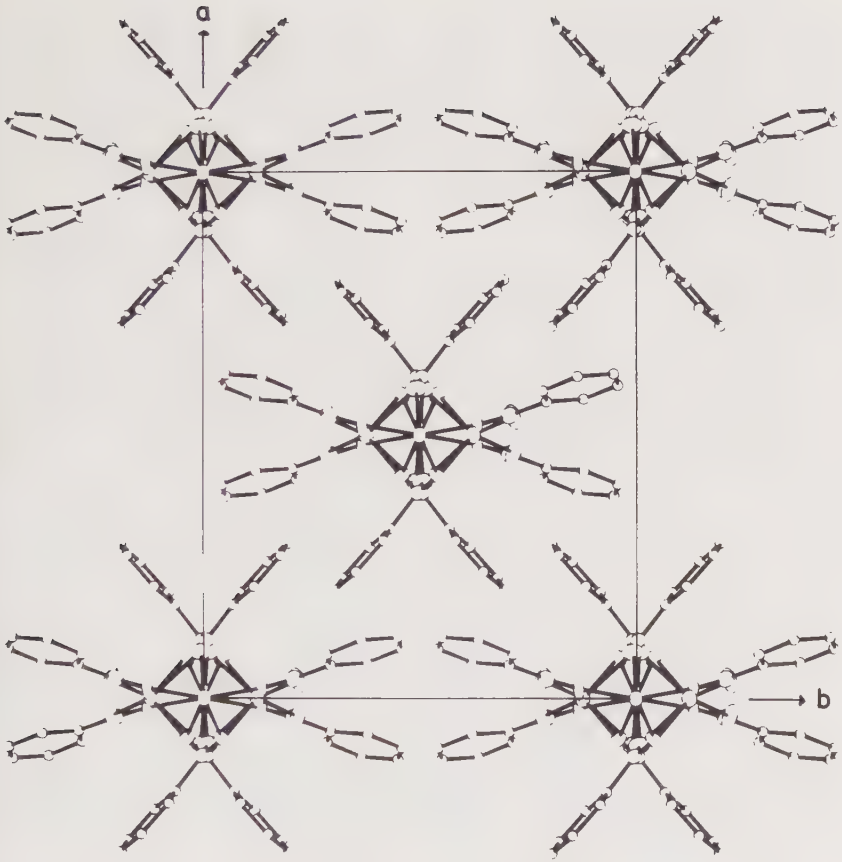


Abb. 36: Projektion der Elementarzelle von $Co(C_6H_5COO)_2$ auf die a, b - Ebene

3.7.4. Beschreibung der Molekülstrukturen von $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ und $CuNi(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$

In den monoklinen Elementarzellen sind je zwei symmetrieverknüpfte, vierfach überbrückte Zweikernkomplexe $M_2(C_6H_5COO)_4$ enthalten, in deren axialen Positionen Benzoesäuremoleküle koordiniert sind (Tab. 29, 30 und 31, Abb. 37, 38, 39 und 40). Die aciden Wasserstoffatome gehen mit je einem Sauerstoffatom einer Benzoatgruppe eine Wasserstoffbrückenbindung ein. Um einen direkten Vergleich zwischen den beiden isotypen Verbindungen zu ermöglichen, sind in der folgenden Beschreibung hinter den Bindungslängen und -winkeln des Ruthenium-Komplexes diejenigen für den Kupfer-Nickel-Komplex in Klammern gesetzt.

Der Metall-Metall-Abstand in den inversionssymmetrischen Dimeren beträgt 226,3 pm (260,7 pm), während er zwischen verschiedenen Dimeren mindestens 951 pm (921 pm) lang ist. Die Abstände der Benzoat-Sauerstoffatome zu den Metallatomen sind mit Werten zwischen 204,4 pm (193,6 pm) und 206,2 pm (199,1 pm) nahezu identisch. Die Winkel M'-M-O bzw. O-M-O liegen zwischen 89,1° (83,1°) und 90,0° (85,6°) bzw. 89,4° (88,5°) und 90,5° (90,0°), sind also nahe beim Idealwert von 90°. Die Metallatome befinden sich damit nur um 2 pm (19 pm) außerhalb der Ebene der mit ihnen verbundenen Benzoat-Sauerstoffatome, die sie quadratisch-planar umgeben. Insgesamt ist für die $M_2(C_6H_5COO)_4$- Einheiten die D_{4h}-Symmetrie sehr gut erfüllt.

Die verbleibende sechste Koordinationsstelle der oktaedrisch umgebenen Metallatome wird durch das Atom O1 der Benzoesäure eingenommen. Der M-O-Abstand ist mit 235,5 pm (216,9 pm) um etwa 31 pm (20 pm) länger als die übrigen M-O-Abstände. Der Winkel M'-M-O1 weicht mit 174,9° (173,9°) geringfügig vom gestreckten Winkel ab. Die C-O-Abstände im Benzoesäuremolekül betragen 120,2 pm (121,3 pm) und 131,7 pm (132,4 pm), während sie in den Benzoatgruppen durchschnittlich 126 pm (126 pm) lang sind. Nur der Abstand C3-O3 ist mit 128,5 pm (127,6 pm) etwas länger, was auf die Wasserstoffbrückenbindung des aciden Wasserstoffatoms H1 mit dem Atom O3 zurückzuführen sein dürfte. Die Geometrie dieser Brückenbindung gleicht mit den Abständen O11-H1 = 93 pm (93 pm), O3-H1 = 176 pm (171 pm), O11-O3 = 263 pm (262 pm) und dem Winkel O11-H1-O3 = 154° (166°) den entsprechenden Daten in kristalliner Benzoesäure [89]. Durch diese Bindung wird die Ebene des Benzoesäuremoleküls in die Ebene der Carboxylatfunktion O3-C3-O33 gezogen, sodaß der Verkippungswinkel mit 4° (4°) klein ausfällt.

Im Kupfer-Nickel-Komplex sind die oktaedrischen Koordinationspolyeder bezüglich der Winkel stärker verzerrt als im Ruthenium-Komplex, wo der Ru-Ru-Abstand im Bereich des Sauerstoff-Sauerstoff-Abstandes in den Benzoatgruppen liegt. Dagegen macht sich im Ruthenium-Komplex der trans-Effekt der Metall-Metall-Zweifachbindung in einer stärkeren Verlängerung der Bindung zum axialen Liganden hin bemerkbar.

Tab. 29: Wichtige interatomare Abstände und Winkel in $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ und $CuNi(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ (Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm

M1	M1'	226,3(1)	260,7(1)	M1	O1	235,5(3)	216,9(3)
M1	O2	204,4(2)	193,6(3)	O1	C1	120,2(5)	121,3(5)
M1	O22	205,9(2)	194,7(3)	O11	C1	131,7(5)	132,4(5)
O2	C2	126,6(4)	125,8(5)	O3	C3	128,5(4)	127,6(5)
O22	C2	125,7(4)	126,5(5)	O33	C3	125,1(4)	125,1(5)
M1	O3	206,2(2)	199,1(3)	O11	O3	263,2(4)	262,0(4)
M1	O33	204,8(2)	194,0(3)	O11	H1	93,(13)	93,(5)
				O3	H1	176,(10)	171,(5)

Winkel in °

M1'	M1	O2	90,0(1)	85,3(1)
M1'	M1	O22	89,2(1)	83,7(1)
M1'	M1	O3	89,1(1)	83,1(1)
M1'	M1	O33	89,8(1)	85,6(1)
O2	M1	O22	179,1(1)	169,0(1)
O3	M1	O33	178,5(1)	168,7(1)
O2	M1	O3	89,4(1)	88,5(1)
O2	M1	O33	89,7(1)	89,6(1)
O22	M1	O3	90,5(1)	89,8(1)
O22	M1	O33	90,5(1)	90,0(1)
M1	O2	C2	118,0(2)	122,6(3)
M1	O22	C2	118,2(2)	123,7(3)
O2	C2	O22	124,5(3)	124,6(4)
M1	O3	C3	118,8(2)	124,1(3)
M1	O33	C3	119,8(2)	124,1(3)
O3	C3	O33	122,5(3)	122,9(4)
M1'	M1	O1	174,9(1)	173,9(1)
O1	M1	O2	89,7(1)	94,7(1)
O1	M1	O22	91,1(1)	96,2(1)
O1	M1	O3	85,8(1)	90,8(1)
O1	M1	O33	95,4(1)	100,5(1)
M1	O1	C1	131,1(3)	130,8(3)
O1	C1	O11	122,6(4)	122,5(4)
C1	O11	H1	115,(10)	116,(10)
O11	H1	O3	154,(10)	166,(5)

Das Atom M1' wird durch die Symmetrieoperation -x, -y, 1-z erzeugt.

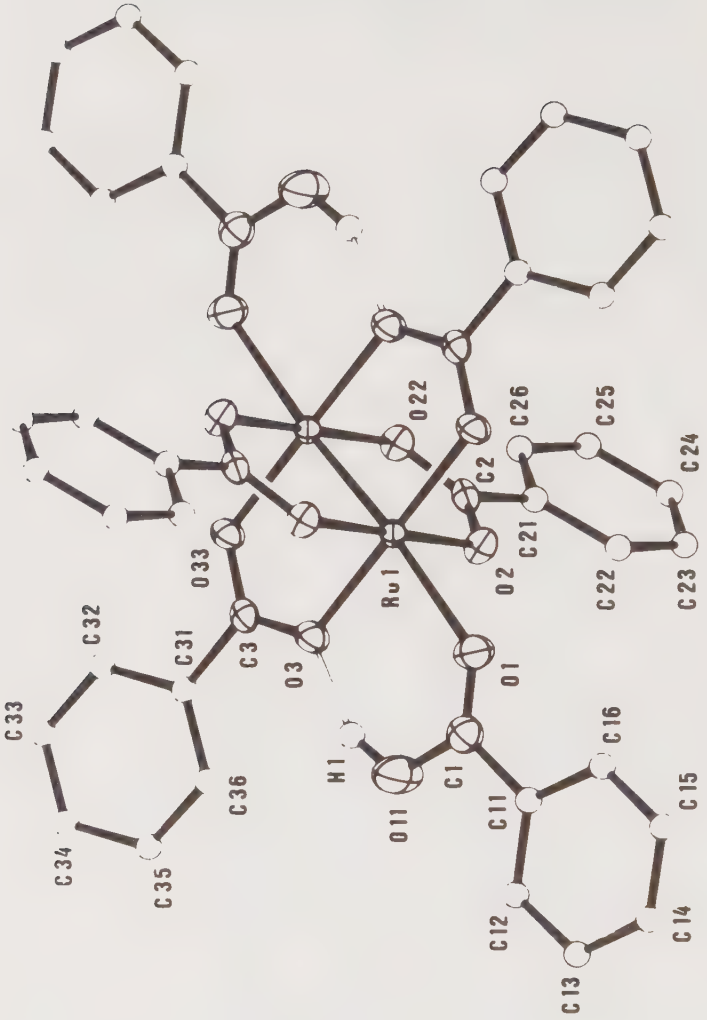


Abb. 37: Die Molekülstruktur von $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$

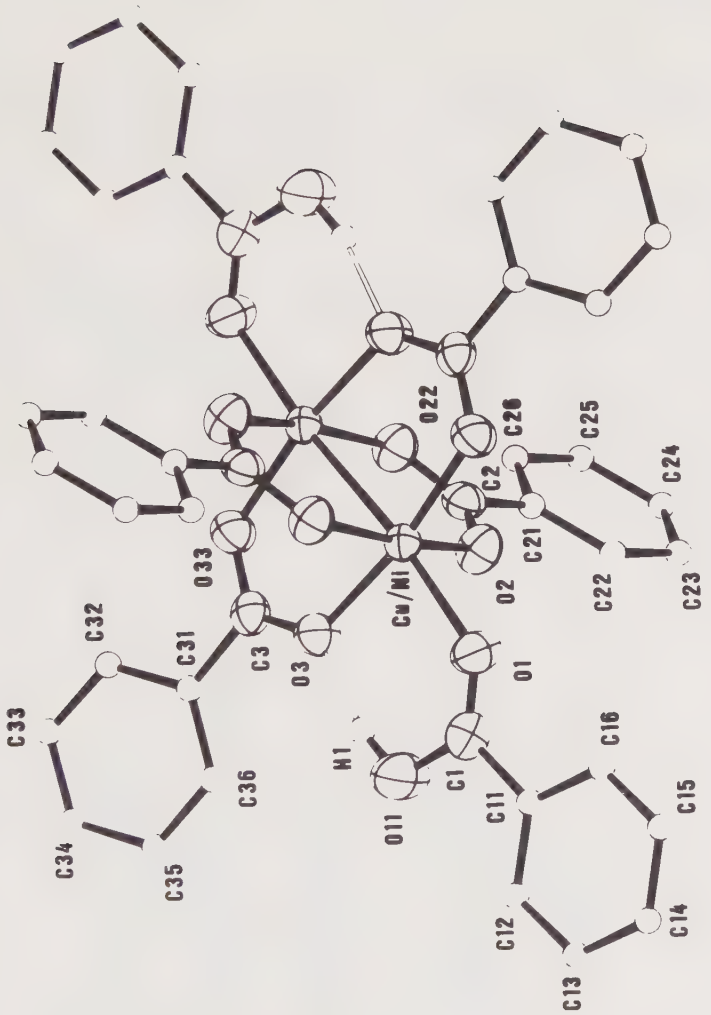


Abb. 38: Die Molekülstruktur von $CuNi(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$

Tab. 30: Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter der Atome in $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$.
Die Temperaturparameter (10^4 pm^2) entsprechen dem Ansatz $B_{eq} = 4/3(a^2B_{11} + b^2B_{22} + c^2B_{33} + accos\beta B_{13})$.
(Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z	B_{eq}
Ru1	0,0170(1)	0,0926(1)	0,4811(1)	1,332(7)
O1	0,0696(4)	0,2801(4)	0,4372(3)	2,86(8)
O2	-0,0461(3)	0,0590(3)	0,3572(2)	2,13(7)
O3	0,1911(3)	0,0476(3)	0,4424(2)	2,08(7)
O11	0,2593(4)	0,2538(4)	0,3917(4)	4,5(1)
O22	-0,0804(3)	-0,1239(3)	0,3937(2)	1,99(7)
O33	0,1576(3)	-0,1335(3)	0,4819(2)	2,00(7)
C1	0,1609(5)	0,3171(5)	0,4040(4)	2,3(1)
C2	-0,0843(5)	-0,0414(5)	0,3406(3)	1,8(1)
C3	0,2265(5)	-0,0569(5)	0,4525(3)	1,7(1)
C11	0,1741(5)	0,4362(5)	0,3724(4)	2,4(1)
C12	0,2813(7)	0,4746(7)	0,3334(5)	3,9(2)
C13	0,2902(8)	0,5873(6)	0,3041(5)	4,8(2)
C14	0,1937(8)	0,6609(6)	0,3157(5)	4,5(2)
C15	0,0876(7)	0,6246(6)	0,3544(5)	4,1(2)
C16	0,0774(6)	0,5118(6)	0,3830(4)	3,3(1)
C21	-0,1405(5)	-0,0625(5)	0,2524(3)	2,0(1)
C22	-0,1617(6)	0,0283(6)	0,1948(4)	3,1(1)
C23	-0,2209(7)	0,0081(7)	0,1158(4)	4,2(2)
C24	-0,2611(6)	-0,1006(7)	0,0943(4)	3,9(1)
C25	-0,2405(7)	-0,1896(6)	0,1502(4)	3,9(1)
C26	-0,1797(6)	-0,1722(6)	0,2291(4)	3,0(1)
C31	0,3541(5)	-0,0876(5)	0,4280(4)	2,2(1)
C32	0,4012(6)	-0,1919(6)	0,4560(5)	3,5(1)
C33	0,5208(6)	-0,2217(6)	0,4371(5)	4,4(2)
C34	0,5934(6)	-0,1478(7)	0,3917(5)	4,5(2)
C35	0,5462(6)	-0,0454(7)	0,3620(5)	4,8(2)
C36	0,4277(6)	-0,0137(6)	0,3810(5)	3,7(1)
H1	0,2578	0,1816	0,4180	5,0

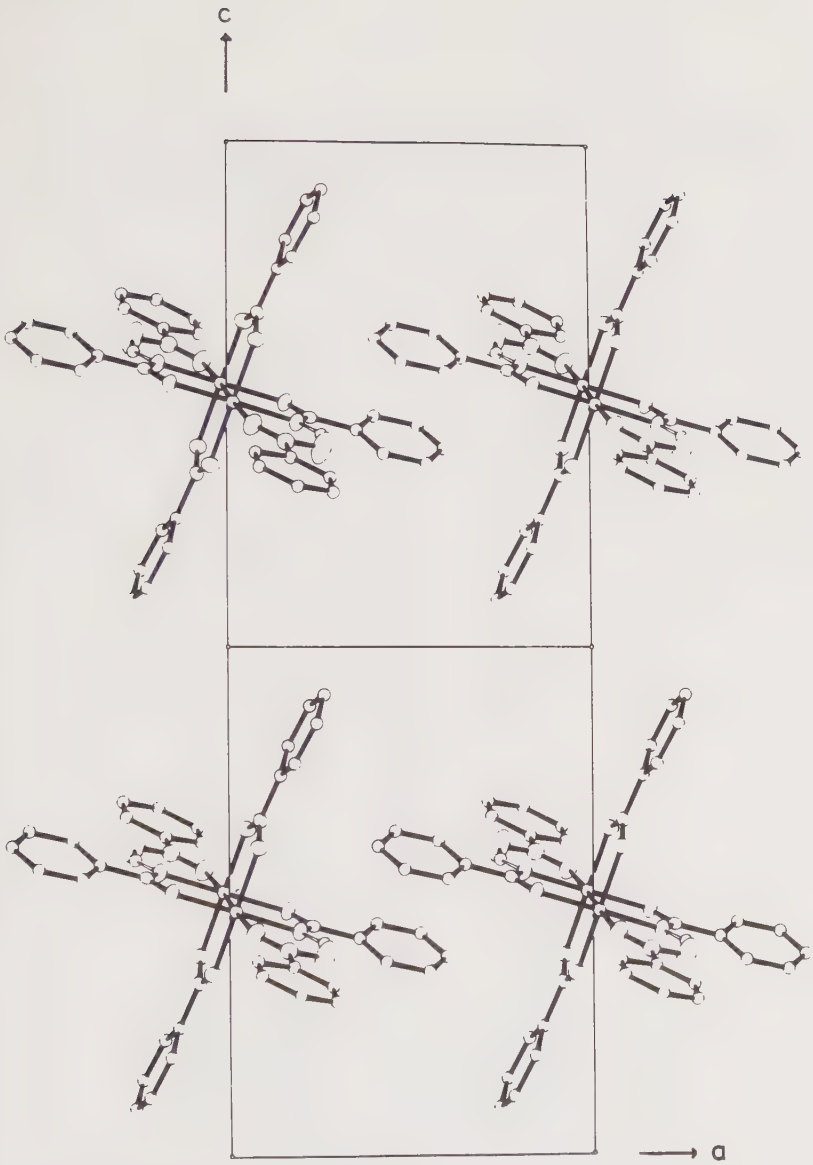


Abb. 39: Projektion der Elementarzelle von $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ auf die a, c - Ebene

Tab. 31: Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter der Atome in $CuNi(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$.
Die Temperaturparameter (10^4 pm^2) entsprechen dem Ansatz $B_{eq} = 4/3(a^2B_{11} + b^2B_{22} + c^2B_{33} + accos\beta B_{13})$.
(Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z	B_{eq}
Ni/Cu	0,0180(1)	0,1069(1)	0,4791(1)	2,458(9)
O1	0,0679(3)	0,2794(3)	0,4402(2)	4,03(8)
O2	-0,0442(3)	0,0628(3)	0,3635(2)	3,74(8)
O3	0,1851(3)	0,0495(3)	0,4459(2)	3,56(7)
O11	0,2592(4)	0,2511(3)	0,3914(3)	6,0(1)
O22	-0,0764(3)	-0,1203(3)	0,3993(2)	3,63(7)
O33	0,1518(3)	-0,1312(3)	0,4843(2)	3,67(8)
C1	0,1601(5)	0,3156(4)	0,4050(3)	3,5(1)
C2	-0,0815(4)	-0,0371(4)	0,3461(3)	3,1(1)
C3	0,2203(4)	-0,0544(4)	0,4546(3)	3,1(1)
C11	0,1746(5)	0,4345(4)	0,3740(3)	3,4(1)
C12	0,2825(6)	0,4704(5)	0,3351(4)	4,8(1)
C13	0,2916(6)	0,5833(5)	0,3072(5)	6,1(2)
C14	0,1950(7)	0,6575(5)	0,3178(4)	5,7(2)
C15	0,0883(6)	0,6207(5)	0,3571(4)	5,1(1)
C16	0,0783(5)	0,5084(5)	0,3844(4)	4,1(1)
C21	-0,1376(4)	-0,0589(5)	0,2570(3)	3,1(1)
C22	-0,1594(5)	0,0313(5)	0,2009(4)	4,1(1)
C23	-0,2184(6)	0,0125(6)	0,1208(4)	5,1(1)
C24	-0,2541(6)	-0,0964(6)	0,0973(4)	5,2(1)
C25	-0,2316(6)	-0,1864(5)	0,1528(4)	4,9(1)
C26	-0,1735(5)	-0,1685(5)	0,2324(4)	4,1(1)
C31	0,3489(4)	-0,0848(4)	0,4299(3)	3,2(1)
C32	0,3951(5)	-0,1899(5)	0,4552(4)	4,6(1)
C33	0,5156(6)	-0,2196(6)	0,4373(5)	5,8(2)
C34	0,5875(5)	-0,1470(6)	0,3906(5)	5,8(1)
C35	0,5417(6)	-0,0425(6)	0,3624(5)	6,2(2)
C36	0,4220(5)	-0,0133(5)	0,3826(4)	5,0(1)
H1	0,245 (5)	0,179 (4)	0,415 (3)	5,0

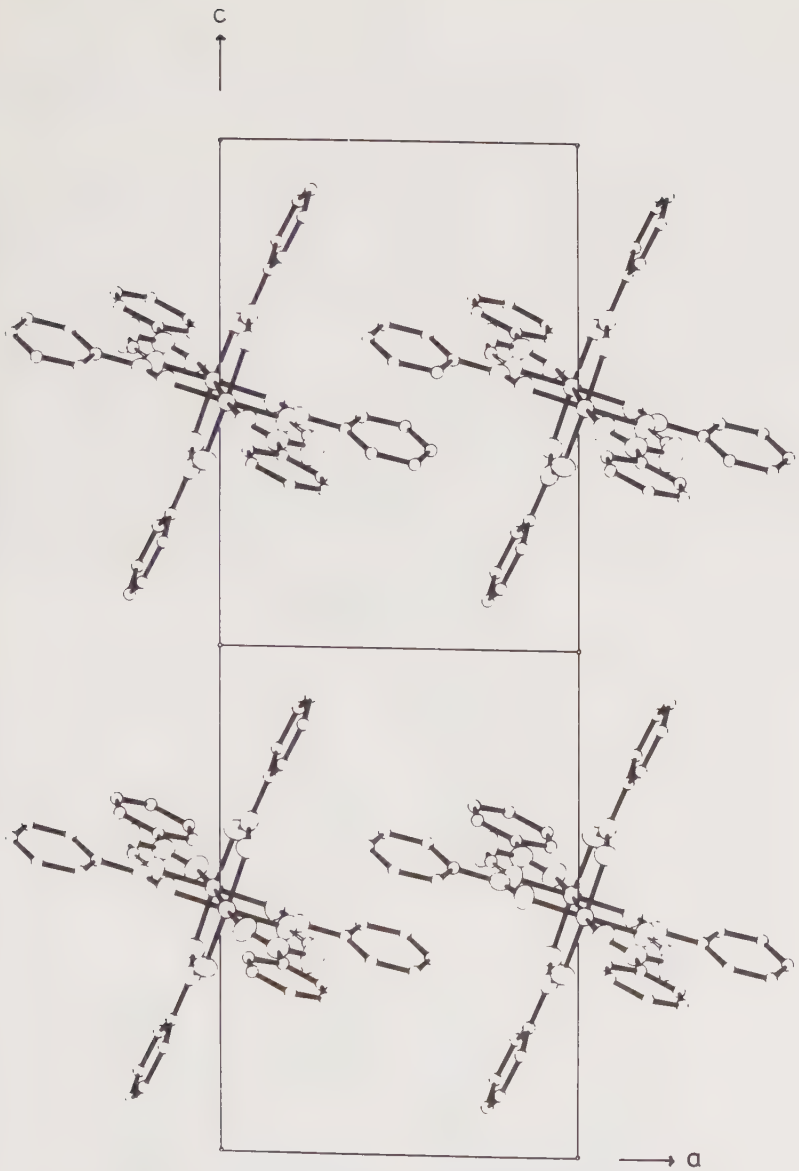


Abb. 40: Projektion der Elementarzelle von $CuNi(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ auf die a, c - Ebene

3.7.5. Beschreibung der Molekülstruktur von $Ru_2(C_6H_5COO)_4$

In der C-zentrierten, monoklinen Elementarzelle befinden sich vier inversionssymmetrische, vierfach überbrückte Zweikernkomplexe $Ru_2(C_6H_5COO)_4$ (Tab. 32 und 33, Abb. 41 und 42).

Der Ruthenium-Ruthenium-Abstand beträgt 229,3 pm, während er zwischen verschiedenen Dimeren mindestens 433 pm lang ist. Die Abstände der Benzoat-Sauerstoffatome zu den Rutheniumatomen variieren von 198,8 bis 204,3 pm. Die Winkel Ru'-Ru-O bzw. O-Ru-O liegen zwischen 88,9 und 90,1° bzw. zwischen 88,7 und 91,0° und weichen somit nur wenig von 90° ab. Die Rutheniumatome befinden sich um 1,2 pm außerhalb der Ebene der mit ihnen verbundenen Benzoat-Sauerstoffatome, die sie quadratisch-planar umgeben. Da die axialen Liganden fehlen, sind die Rutheniumatome nur fünffach in Form einer quadratischen Pyramide koordiniert.

Die C-O-Abstände in den Benzoatgruppen streuen mit Werten zwischen 123 und 138 pm stark um die üblicherweise in Benzoatgruppen gefundenen Bindungslängen von etwa 126 pm. Ebenso weichen die Winkel O-C-O mit 117 bzw. 121° stärker als sonst voneinander ab. Hier zeigt sich die mangelnde Güte des vermessenen Kristalls, dessen geringe Anzahl von brauchbaren Intensitätswerten die Verfeinerung der Nichtmetallatome nur mit isotropen Temperaturfaktoren zuläßt. Die Struktur des Moleküls ist zwar grob zu erkennen, eine eingehendere Diskussion der Abstände und Winkel ist jedoch, wie die obigen Beispiele zeigen, wenig sinnvoll.

Tab. 32: Wichtige interatomare Abstände und Winkel in $Ru_2(C_6H_5COO)_4$ (Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm

Ru1	Ru1'	229,3(2)	Ru1	O2	204,3(7)
Ru1	O1	199,9(6)	Ru1	O22	198,8(7)
Ru1	O11	201,7(7)	C2	O2	122,9(9)
C1	O1	138,5(9)	C2	O22	134,3(9)
C1	O11	130,6(9)			

Winkel in °

Ru1'	Ru1	O1	90,1(2)	O11	Ru1	O2	90,6(3)
Ru1'	Ru1	O11	90,9(2)	O11	Ru1	O22	88,7(3)
Ru1'	Ru1	O2	89,6(2)	Ru1	O1	C1	120,5(6)
Ru1'	Ru1	O22	88,9(2)	Ru1	O11	C1	121,8(6)
O1	Ru1	O11	179,7(3)	O1	C1	O11	117,4(9)
O2	Ru1	O22	178,4(3)	Ru1	O2	C2	119,7(6)
O1	Ru1	O2	89,6(3)	Ru1	O22	C2	120,3(6)
O1	Ru1	O22	91,0(3)	O2	C2	O22	121,2(9)

Das Atom Ru1' wird durch die Symmetrieoperation -x, -y, -z erzeugt.

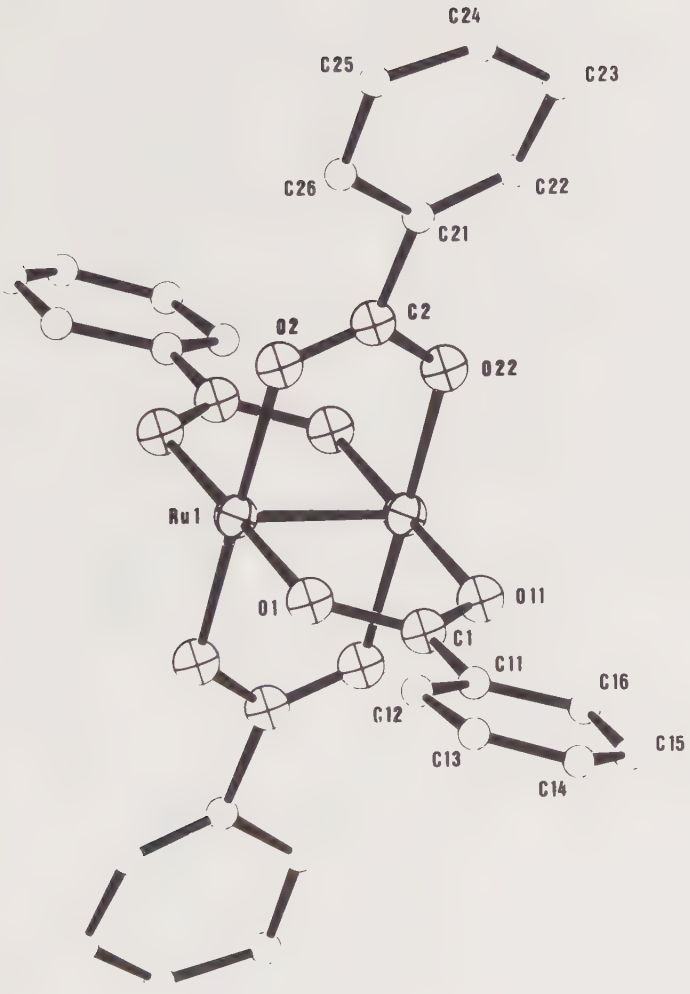


Abb. 41: Die Molekülstruktur von $Ru_2(C_6H_5COO)_4$

Tab. 33: Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter der Atome in $Ru_2(C_6H_5COO)_4$.
Die Temperaturparameter (10^4 pm^2) entsprechen dem Ansatz $B_{eq} = 4/3(a^2B_{11} + b^2B_{22} + c^2B_{33} + accos\beta B_{13})$.
(Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z	B_{eq}
Ru1	0,0014(2)	0,0491(4)	-0,0792(3)	2,22(5)
O1	-0,035 (1)	0,204 (2)	-0,036 (2)	2,2(5)
O11	-0,038 (1)	0,107 (3)	0,124 (2)	3,4(6)
O2	0,094 (1)	0,111 (3)	0,008 (2)	2,9(6)
O22	0,088 (1)	0,015 (3)	0,161 (2)	3,4(6)
C1	-0,051 (2)	0,207 (4)	0,061 (3)	3,2(9)
C2	0,119 (2)	0,089 (4)	0,109 (3)	2,8(9)
C11	-0,072 (2)	0,321 (5)	0,092 (4)	4(1)
C12	-0,070 (2)	0,428 (4)	0,037 (3)	4(1)
C13	-0,086 (3)	0,537 (7)	0,077 (5)	7(2)
C14	-0,100 (3)	0,537 (7)	0,167 (5)	8(2)
C15	-0,102 (3)	0,440 (7)	0,216 (5)	7(2)
C16	-0,084 (4)	0,324 (4)	0,188 (4)	4(1)
C21	0,185 (2)	0,141 (5)	0,183 (4)	4(1)
C22	0,211 (3)	0,113 (5)	0,287 (4)	5(1)
C23	0,268 (3)	0,172 (5)	0,357 (4)	6(1)
C24	0,292 (3)	0,236 (7)	0,296 (6)	9(2)
C25	0,272 (3)	0,268 (7)	0,185 (5)	8(2)
C26	0,214 (3)	0,223 (5)	0,124 (4)	5(1)

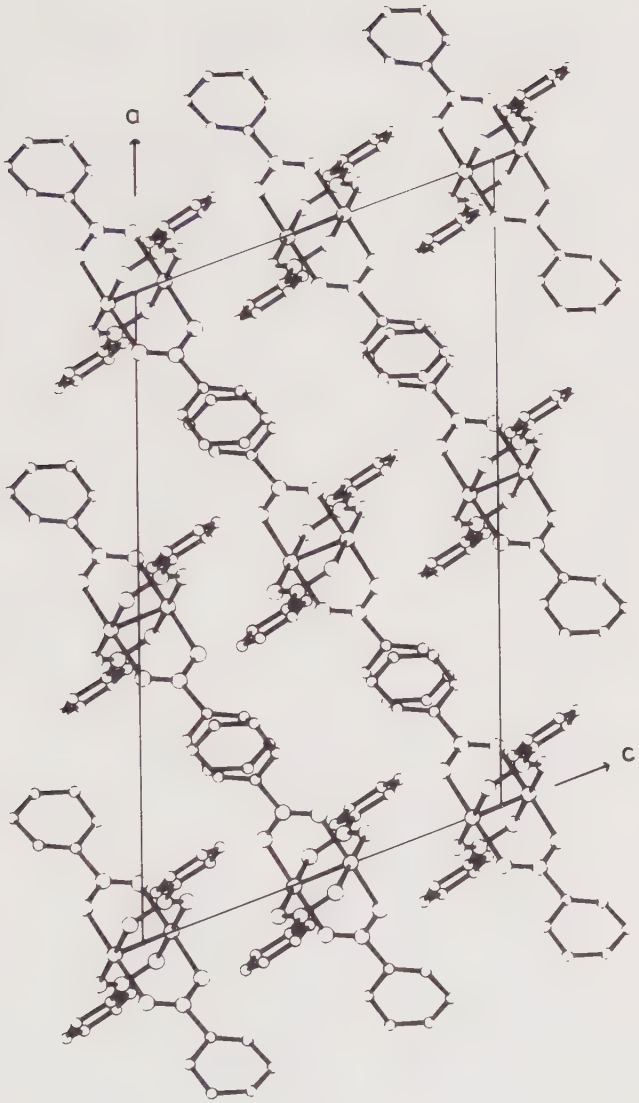


Abb. 42: Projektion der Elementarzelle von $Ru_2(C_6H_5COO)_4$ auf die a, c - Ebene

3.7.6. Beschreibung der Molekülstruktur von $Ru_2(C_6H_5COO)_5 \cdot C_6H_5COOH$

Die Elementarzelle enthält zwei symmetrieunabhängige, vierfach überbrückte $Ru_2(C_6H_5COO)_4^+$-Einheiten, welche über Benzoatgruppen zu polymeren Ketten längs [011] verknüpft sind (Tab. 34 und 35, Abb. 43 und 44). Die Benzoesäuremoleküle liegen ebenfalls zwischen den dimeren Einheiten, sodaß ihre aciden Wasserstoffatome mit je einem Sauerstoffatom der verknüpfenden Benzoatgruppen eine Wasserstoffbrückenbindung eingehen können.

Die Verbrückung der Rutheniumatome in den inversionssymmetrischen, dimeren Einheiten erfolgt über je vier Benzoatgruppen in syn-syn-Konformation. Damit ist jedes Rutheniumatom quadratisch-planar von vier Sauerstoffatomen umgeben, aus deren Ebene es nur um 2 pm nach außen herausragt. Der Ru-Ru-Abstand ist mit 227,7 bzw. 227,8 pm sehr kurz und entspricht einer Bindungsordnung von 2,5. Die Winkel Ru'-Ru-O liegen zwischen 88,7 und 89,8° und sind somit sehr nahe beim rechten Winkel. Dies gilt ebenso für die Winkel O-Ru-O mit Werten zwischen 89,3 und 91,3°. Alle Abstände Ru-O sind mit 199,9 bis 202,1 pm praktisch identisch. Die beiden symmetrieunabhängigen $Ru_2(C_6H_5COO)_4^+$-Einheiten weisen also innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe Geometrie auf, die der D_{4h}-Symmetrie sehr nahe kommt.

Der Abstand der Dimeren voneinander beträgt, von Ru1 nach Ru2 gemessen, 650 pm. Ihre Achsen sind um 11° gegeneinander geneigt, während die Brückenbenzoatgruppen bei einem Verdrillungswinkel von 13° nahezu eine eclipsed-Stellung einnehmen. Die axialen Ru-O-Abstände zu den verknüpfenden, in der anti-anti-Konformation vorliegenden Benzoatgruppen sind mit 224,4 bzw. 221,4 pm deutlich größer als die Ru-O-Abstände innerhalb der dimeren Einheiten. Die Winkel Ru'-Ru-O liegen mit je 175,5° sehr nahe beim Idealwert für eine gestreckte Anordnung. Die Winkel Ru1-O5-C5 bzw. Ru2-O55-C5 weisen mit 141,6 bzw. 151,8° einen merklichen Unterschied auf. Dies dürfte ebenso wie die etwas unterschiedlichen Ru-O-Abstände auf den Einfluß des Benzoesäuremoleküls zurückzuführen sein, dessen Proton mit dem Atom O5 eine Wasserstoffbrückenbindung eingeht. Die Abstände vom Wasserstoffatom zu den Sauerstoffatomen betragen 104 bzw. 188 pm bei einem Abstand O5-O6 = 282,5 pm und einem Winkel von 150° am Wasserstoffatom. Diese Werte stimmen gut mit den entsprechenden Daten der Wasserstoffbrückenbindung in kristalliner Benzoesäure [89] überein.

Der Verdrillungswinkel des Phenylrings gegen die Carboxylatgruppe ist in der verknüpfenden Benzoatgruppe mit 37° sehr groß . Bei den Brückenbenzoatgruppen betragen diese Winkel maximal 13°, beim Benzoesäuremolekül nur 3°. Diese Verdrillung muß mit sterischen Wechselwirkungen innerhalb einer polymeren Kette erklärt werden. Wechselwirkungen zwischen benachbarten Ketten bewirken dagegen, daß sich die Ebene des Benzoesäuremoleküls senkrecht zur polymeren Achse einstellt.

Tab. 34: Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter der Atome in $Ru_2(C_6H_5COO)_5 \cdot C_6H_5COOH$.
Die Temperaturparameter (10^4 pm^2) entsprechen dem Ansatz
$B_{eq} = 4/3(a^2B_{11} + b^2B_{22} + c^2B_{33} + abcos\gamma B_{12} + accos\beta B_{13} + bccos\alpha B_{23})$.
(Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z	B_{eq}
Ru1	-0,0079(1)	0,0647(1)	0,0633(1)	1,619(8)
Ru2	-0,0029(1)	0,4324(1)	0,4474(1)	1,829(8)
O1	0,1511(3)	0,0397(2)	0,1431(4)	2,27(8)
O2	0,1641(3)	0,4078(2)	0,4996(4)	2,39(8)
O3	-0,0688(3)	0,0113(2)	0,2010(4)	2,50(8)
O4	0,0421(4)	0,4688(3)	0,2850(4)	2,62(9)
O5	-0,0133(4)	0,1952(3)	0,1790(4)	2,65(9)
O6	0,1653(4)	0,2729(3)	0,0984(5)	4,8(1)
O11	0,1675(3)	-0,0880(2)	0,0213(4)	2,33(8)
O22	0,1715(3)	0,5399(2)	0,6023(4)	2,28(8)
O33	-0,0550(4)	-0,1150(2)	0,0754(4)	2,62(9)
O44	0,0445(4)	0,6015(3)	0,3868(4)	2,67(9)
O55	0,0041(4)	0,3022(3)	0,3381(4)	3,0(1)
O66	0,2897(5)	0,2248(3)	0,2528(5)	5,4(1)
C1	0,2065(5)	-0,0326(4)	0,1091(5)	2,2(1)
C2	0,2195(5)	0,4660(4)	0,5614(6)	2,3(1)
C3	-0,0781(5)	-0,0675(4)	0,1819(6)	2,1(1)
C4	0,0577(5)	0,5471(4)	0,2886(6)	2,1(1)
C5	-0,0429(5)	0,2367(3)	0,2864(5)	1,7(1)
C6	0,2685(6)	0,2593(4)	0,1589(7)	3,6(2)
C11	0,3214(5)	-0,0508(4)	0,1753(6)	2,8(1)
C12	0,3790(7)	-0,1317(5)	0,1548(8)	4,7(2)
C13	0,4865(8)	-0,1476(6)	0,2200(9)	6,4(2)
C14	0,5348(7)	-0,0843(6)	0,3025(9)	5,5(2)
C15	0,4759(6)	-0,0049(5)	0,3253(7)	4,2(2)
C16	0,3694(6)	0,0129(4)	0,2617(7)	3,2(1)
C21	0,3448(5)	0,4475(4)	0,5909(6)	2,7(1)
C22	0,3982(6)	0,3683(5)	0,5398(8)	4,2(2)
C23	0,5154(7)	0,3505(5)	0,5656(9)	5,2(2)
C24	0,5777(7)	0,4110(6)	0,6404(9)	5,4(2)
C25	0,5260(6)	0,4880(5)	0,6880(8)	4,7(2)
C26	0,4091(6)	0,5070(5)	0,6638(8)	3,9(2)
C31	-0,1197(5)	-0,1058(4)	0,2855(6)	2,2(1)
C32	-0,1237(6)	-0,0608(4)	0,4109(6)	2,9(1)
C33	-0,1575(6)	-0,0992(5)	0,5082(6)	4,0(2)
C34	-0,1887(6)	-0,1808(5)	0,4821(7)	4,1(2)

Tab. 34 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	B_{eq}
C35	-0,1863(6)	-0,2249(4)	0,3570(7)	3,7(2)
C36	-0,1511(6)	-0,1883(4)	0,2587(6)	2,9(1)
C41	0,0945(5)	0,5726(4)	0,1700(6)	2,2(1)
C42	0,1308(6)	0,5114(4)	0,0682(6)	3,2(1)
C43	0,1608(6)	0,5357(5)	-0,0432(6)	3,5(2)
C44	0,1552(6)	0,6196(5)	-0,0567(6)	3,3(1)
C45	0,1198(6)	0,6809(4)	0,0447(7)	3,9(2)
C46	0,0899(6)	0,6580(4)	0,1586(6)	3,1(1)
C51	-0,1327(5)	0,2079(4)	0,3524(6)	2,1(1)
C52	-0,1254(6)	0,2148(4)	0,4886(6)	3,0(1)
C53	-0,2058(6)	0,1834(5)	0,5501(7)	3,7(2)
C54	-0,2969(6)	0,1474(5)	0,4764(7)	4,1(2)
C55	-0,3073(6)	0,1425(5)	0,3434(7)	3,8(2)
C56	-0,2248(5)	0,1716(4)	0,2804(7)	3,1(1)
C61	0,3605(6)	0,2938(4)	0,0964(7)	3,2(1)
C62	0,3351(6)	0,3363(4)	-0,0099(7)	3,5(2)
C63	0,4216(6)	0,3682(5)	-0,0607(7)	4,5(2)
C64	0,5325(6)	0,3568(5)	-0,0083(8)	4,8(2)
C65	0,5572(6)	0,3137(5)	0,0939(8)	4,5(2)
C66	0,4719(7)	0,2826(5)	0,1477(7)	4,2(2)
H1	0,0898	0,2656	0,1367	5,0

Tab. 35: Wichtige interatomare Abstände und Winkel in $Ru_2(C_6H_5COO)_5 \cdot C_6H_5COOH$ (Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm

Ru1	Ru1'	227,7(1)	Ru2	Ru2'	227,8(1)
Ru1	O1	200,0(3)	Ru2	O2	200,0(3)
Ru1	O11	202,1(3)	Ru2	O22	202,1(3)
C1	O1	127,8(5)	C2	O2	126,1(5)
C1	O11	126,6(5)	C2	O22	127,8(5)

Tab. 35 (Fortsetzung)

Abstände in pm

Ru1	O3	201,2(3)	Ru2	O4	201,3(3)
Ru1	O33	200,2(3)	Ru2	O44	201,4(3)
C3	O3	126,6(5)	C4	O4	128,6(5)
C3	O33	127,8(5)	C4	O44	124,6(5)
Ru1	O5	224,5(3)	Ru2	O55	221,4(3)
C5	O5	126,7(5)	C5	O55	126,7(5)
C6	O6	132,6(6)	O6	O5	282,5(4)
C6	O66	119,3(6)	O5	H1	104,(15)
C6	C61	151,6(7)		H1	188,(17)

Winkel in °

Ru1'	Ru1	O1	89,7(1)	Ru2'	Ru2	O2	89,4(1)
Ru1'	Ru1	O11	89,0(1)	Ru2'	Ru2	O22	89,2(1)
Ru1'	Ru1	O3	89,0(1)	Ru2'	Ru2	O4	89,8(1)
Ru1'	Ru1	O33	89,7(1)	Ru2'	Ru2	O44	88,7(1)
O1	Ru1	O11	178,6(1)	O2	Ru2	O22	178,5(1)
O3	Ru1	O33	178,5(1)	O4	Ru2	O44	178,2(1)
O1	Ru1	O3	89,3(1)	O2	Ru2	O4	88,1(1)
O1	Ru1	O33	90,0(1)	O2	Ru2	O44	90,8(1)
O11	Ru1	O3	91,3(1)	O22	Ru2	O4	92,1(1)
O11	Ru1	O33	89,4(1)	O22	Ru2	O44	89,0(1)
Ru1	O1	C1	119,2(3)	Ru2	O2	C2	119,9(3)
Ru1	O11	C1	119,1(3)	Ru2	O22	C2	118,7(3)
O1	C1	O11	122,8(4)	O2	C2	O22	122,6(4)
Ru1	O3	C3	119,6(3)	Ru2	O4	C4	118,1(3)
Ru1	O33	C3	119,0(3)	Ru2	O44	C4	120,1(3)
O3	C3	O33	122,7(4)	O4	C4	O44	123,2(4)
Ru1'	Ru1	O5	175,6(1)	Ru2'	Ru2	O55	175,5(1)
O1	Ru1	O5	88,7(1)	O2	Ru2	O55	87,5(1)
O11	Ru1	O5	92,5(1)	O22	Ru2	O55	93,9(1)
O3	Ru1	O5	95,1(1)	O4	Ru2	O55	86,8(1)
O33	Ru1	O5	86,1(1)	O44	Ru2	O55	94,6(1)
Ru1	O5	C5	141,6(3)	Ru2	O55	C5	151,8(3)
O5	C5	O55	121,1(4)	C6	O6	H1	124,(10)
O6	C6	O66	125,5(5)	O6	H1	O5	150,(15)

Das Atom Ru1' wird durch die Symmetrieoperation -x, -y, -z, das Atom Ru2' durch -x, 1-y, 1-z erzeugt.

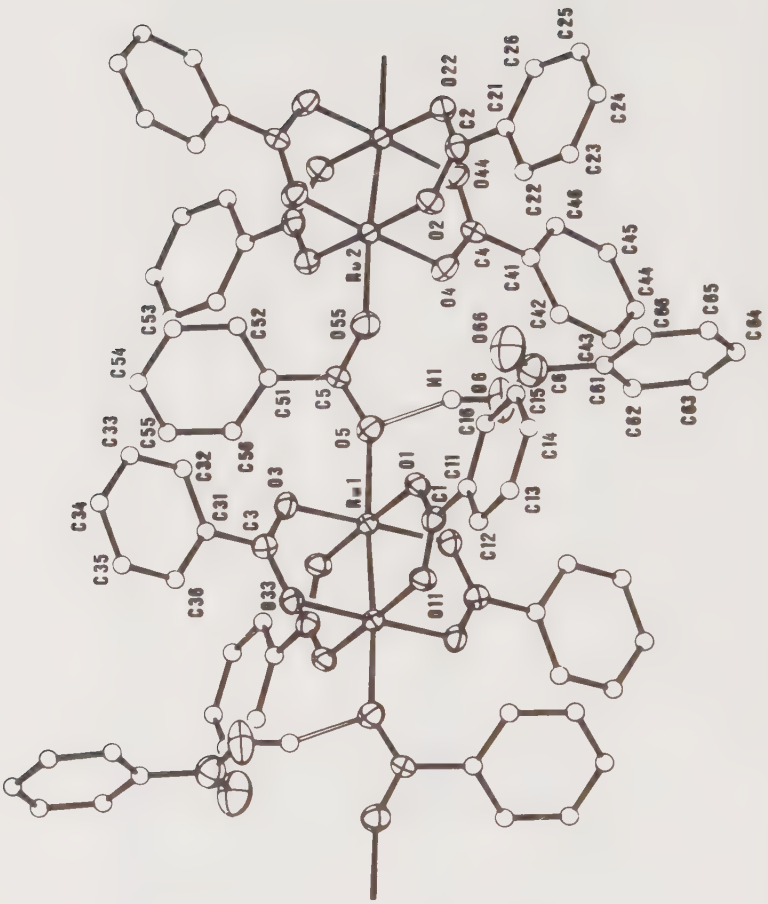


Abb. 43: Die Molekülstruktur von $Ru_2(C_6H_5COO)_5 \cdot C_6H_5COOH$

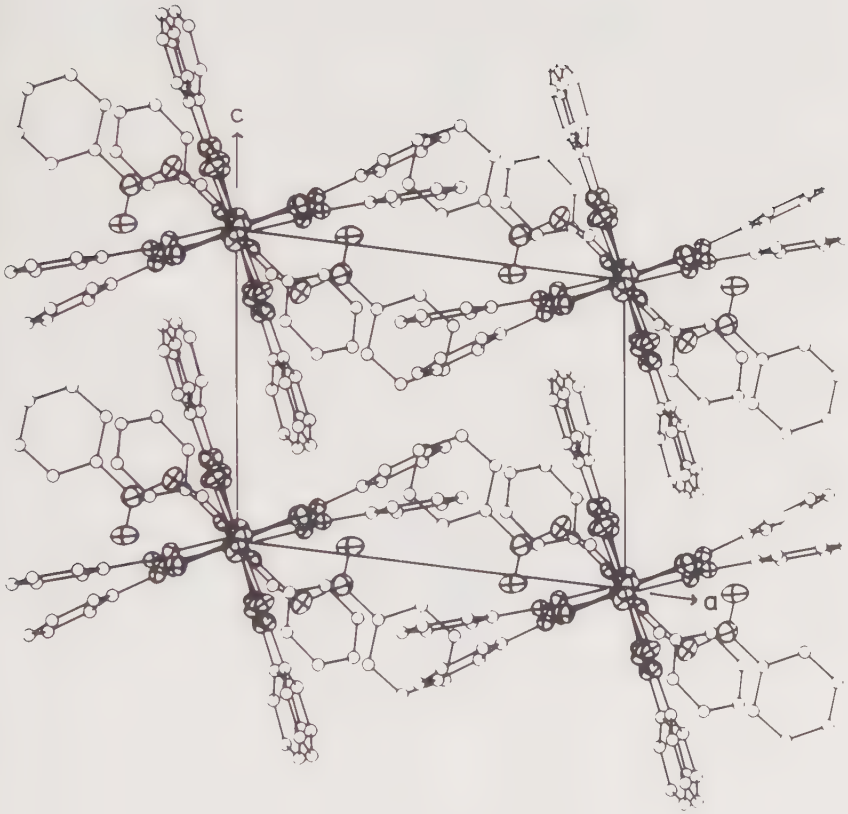


Abb. 44: Projektion der Elementarzelle von $Ru_2(C_6H_5COO)_5 \cdot C_6H_5COOH$ längs [011]

3.7.7. Beschreibung der Molekülstruktur von $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_6$

Die Elementarzelle enthält acht Moleküle $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_6$, d.h. in der asymmetrischen Einheit liegen zwei voneinander unabhängige Dimere vor (Tab. 36 und 37, Abb. 45 und 46). In jedem Dimeren werden die Rutheniumatome, die miteinander eine Einfachbindung eingehen, von zwei cis-ständigen Acetatgruppen miteinander verbrückt. Je drei terminal gebundene Carbonylgruppen ergänzen die Koordination der Rutheniumatome zum leicht verzerrten Oktaeder. In der folgenden Diskussion werden die Bindungsabstände und -winkel des Moleküls B in Klammern hinter den entsprechenden Werten des Moleküls A angegeben.

Der Ru-Ru-Bindungsabstand beträgt 269,0 pm (268,8 pm). Die Ru-O-Abstände zu den Brückenacetatgruppen liegen mit Ausnahme von Ru2B-O22B (211,3 pm) alle bei 209 pm; die Winkel Ru-Ru-O sind mit Werten zwischen 82,5 und 83,7° (82,4 und 83,8° etwas kleiner als 90°. Für die Carboxylatfunktionen betragen die Winkel O-C-O mit Ausnahme von O21B-C2B-O22B (127,2°) rund 125°, während die Abstände C-O zwischen 123,7 und 125,5 pm (122,8 und 125,8 pm) lang sind. Die Ebenen der beiden Acetatgruppen sind um 75,4° (77,4°) gegeneinander geneigt.

Die Carbonylgruppen sind praktisch linear angeordnet. So weichen sowohl die Winkel Ru-C-O als auch die Winkel O(Acetat)-Ru-C(Carbonyl) um höchstens 5° vom Idealwert ab. Bei den axial gebundenen CO-Gruppen weisen die Winkel Ru-Ru-C mit rund 168° eine stärkere Winkelung auf. Alle C-O-Abstände liegen zwischen 111,8 und 114,3 pm (111,3 und 115,3 pm). Die Abstände Ru-C für die zu den Acetatgruppen trans-ständigen CO-Gruppen betragen 183,5 bis 185,3 pm (183,4 bis 186,1 pm). Dagegen sind die Abstände Ru-C zu den axialen CO-Gruppen mit Werten von 194,0 und 198,8 pm (196,9 und 200,8 pm) deutlich verlängert.

Das Molekül A erfüllt im Rahmen der Fehlergrenzen die Bedingungen für C_{2v}-Symmetrie sehr gut, obwohl sie kristallographisch nicht vorgegeben ist. Hingegen ist die Geometrie des Moleküls B, besonders in der Nachbarschaft des Atoms O22B, merklich verzerrt.

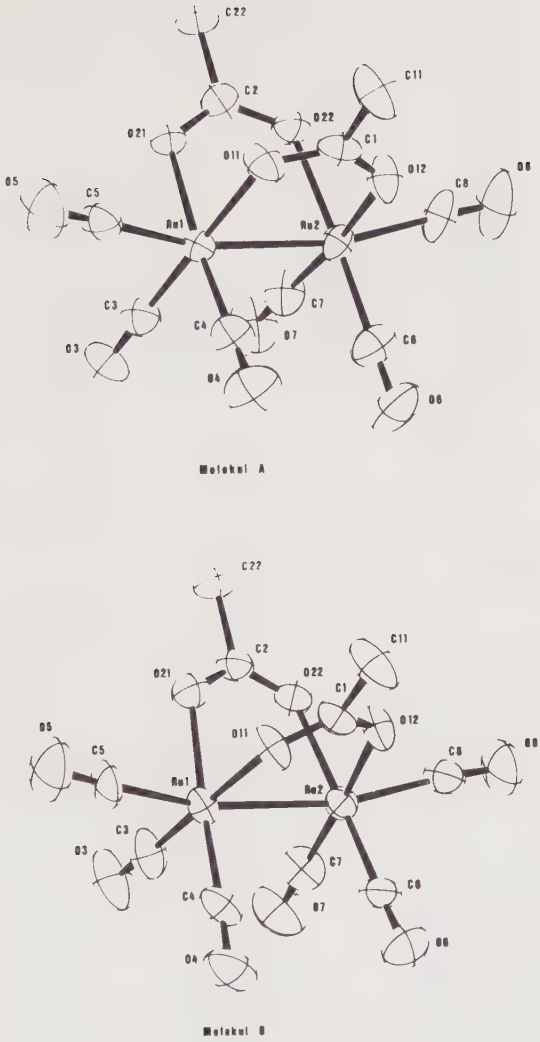


Abb. 45: Die Strukturen der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle A und B von $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_6$

Tab. 36: Wichtige interatomare Abstände und Winkel in den beiden symmetrieunabhängigen Molekülen von $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_6$ (Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm

		Molekül A	Molekül B			Molekül A	Molekül B
Ru1	Ru2	269,0(1)	268,8(1)				
Ru1	O11	209,5(5)	209,3(5)	C1	O11	124,7(8)	124,9(8)
Ru1	O21	209,2(4)	209,7(5)	C1	O12	125,5(8)	125,8(8)
Ru2	O12	209,1(5)	208,7(5)	C2	O21	123,7(8)	124,1(8)
Ru2	O22	208,5(4)	211,3(5)	C2	O22	124,5(8)	122,8(8)
Ru1	C3	185,3(9)	184,2(9)	C3	O3	114,3(8)	115,3(9)
Ru1	C4	184,6(8)	186,1(9)	C4	O4	112,2(8)	114,0(9)
Ru1	C5	194,0(8)	196,9(8)	C5	O5	113,6(8)	112,2(7)
Ru2	C6	184,3(9)	183,4(8)	C6	O6	113,5(9)	114,2(8)
Ru2	C7	183,5(8)	184,6(9)	C7	O7	113,8(8)	112,9(8)
Ru2	C8	198,8(8)	200,8(8)	C8	O8	111,8(8)	111,3(7)

Winkel in °

			Molekül A	Molekül B
Ru2	Ru1	O11	82,7(1)	83,5(1)
Ru2	Ru1	O21	83,2(1)	82,4(1)
Ru1	Ru2	O12	83,7(1)	82,9(1)
Ru1	Ru2	O22	82,5(1)	83,8(1)
O11	Ru1	O21	85,1(2)	85,3(2)
O12	Ru2	O22	85,3(2)	84,9(4)
Ru1	O11	C1	123,8(5)	122,2(4)
Ru2	O12	C1	122,2(5)	123,8(4)
Ru1	O21	C2	122,8(5)	123,5(5)
Ru2	O22	C2	124,4(5)	120,9(4)
O11	C1	O12	125,4(7)	125,0(7)
O21	C2	O22	124,8(8)	127,2(7)
Ru2	Ru1	C3	95,1(2)	92,3(2)
Ru2	Ru1	C4	92,7(2)	94,6(2)
Ru2	Ru1	C5	167,4(2)	168,1(3)
Ru1	Ru2	C6	94,0(3)	93,1(2)
Ru1	Ru2	C7	91,5(2)	94,2(2)
Ru1	Ru2	C8	168,3(3)	167,7(2)

Tab. 36 (Fortsetzung)

Winkel in °				
			Molekül A	Molekül B
O11	Ru1	C3	177,5(3)	175,3(3)
O21	Ru1	C4	175,3(7)	176,2(3)
O12	Ru2	C7	173,8(3)	176,8(3)
O22	Ru2	C6	176,5(3)	176,1(3)
Ru1	C3	O3	178,4(8)	176,7(9)
Ru1	C4	O4	175,9(7)	176,5(7)
Ru1	C5	O5	178,7(7)	176,7(7)
Ru2	C6	O6	178,8(9)	176,7(8)
Ru2	C7	O7	178,6(7)	178,6(9)
Ru2	C8	O8	176,9(8)	175,2(7)

Tab. 37: Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter der Atome in $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_6$.
Die Temperaturparameter (10^4 pm^2) entsprechen dem Ansatz $B_{eq} = 4/3(a^2B_{11} + b^2B_{22} + c^2B_{33} + accos\beta B_{13})$.
(Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z	B_{eq}
Ru1A	0,1245(1)	0,0109(1)	0,1885(1)	3,9(1)
Ru2A	-0,0981(1)	0,0108(1)	0,3086(1)	4,1(1)
O11A	0,2278(8)	-0,0478(2)	0,2700(5)	5,5(2)
O12A	0,0715(9)	-0,0394(3)	0,3821(5)	5,9(2)
O21A	-0,0475(9)	-0,0388(2)	0,1150(4)	5,0(2)
O22A	-0,2018(8)	-0,0470(2)	0,2260(5)	5,0(2)
O3A	-0,037 (1)	0,0944(3)	0,0747(6)	7,6(2)
O4A	0,368 (1)	0,0768(4)	0,3068(7)	8,6(3)
O5A	0,369 (1)	-0,0123(4)	0,0518(7)	10,5(3)
O6A	0,069 (1)	0,0933(4)	0,4207(6)	9,4(3)
O7A	-0,334 (1)	0,0777(4)	0,1864(7)	10,1(3)
O8A	-0,356 (1)	-0,0100(5)	0,4420(7)	10,9(3)
C1A	0,185 (1)	-0,0597(4)	0,3459(8)	5,0(3)
C11A	0,279 (2)	-0,1012(5)	0,3972(9)	7,9(3)
C2A	-0,159 (1)	-0,0592(4)	0,1505(7)	5,3(3)
C22A	-0,247 (2)	-0,1009(4)	0,1005(8)	6,6(3)

Tab. 37 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	B_{eq}
C3A	0,023 (1)	0,0622(4)	0,1169(8)	5,5(3)
C4A	0,271 (1)	0,0530(4)	0,2626(8)	5,6(3)
C5A	0,279 (1)	-0,0043(4)	0,1025(8)	5,6(3)
C6A	0,005 (1)	0,0623(4)	0,3777(8)	6,2(3)
C7A	-0,244 (1)	0,0518(4)	0,2321(8)	5,6(3)
C8A	-0,261 (1)	-0,0037(5)	0,3950(7)	6,4(3)
Ru1B	0,5566(1)	0,2364(1)	0,2103(1)	4,3(1)
Ru2B	0,3364(1)	0,2422(1)	0,3311(1)	3,9(1)
O11B	0,3879(9)	0,2850(3)	0,1314(5)	5,6(2)
O12B	0,2354(8)	0,2985(3)	0,2437(4)	5,2(2)
O21B	0,6652(9)	0,2962(3)	0,2856(5)	6,0(2)
O22B	0,5122(8)	0,2933(3)	0,3994(5)	5,3(2)
O3B	0,792 (1)	0,1719(4)	0,3392(7)	9,6(3)
O4B	0,384 (1)	0,1519(3)	0,1063(6)	8,6(3)
O5B	0,808 (1)	0,2537(5)	0,0733(7)	11,5(3)
O6B	0,091 (1)	0,1745(4)	0,2195(7)	9,4(3)
O7B	0,496 (1)	0,1623(3)	0,4511(6)	8,9(3)
O8B	0,087 (1)	0,2692(4)	0,4667(6)	9,3(3)
C1B	0,280 (1)	0,3079(4)	0,1665(7)	5,1(2)
C11B	0,188 (2)	0,3477(5)	0,1089(9)	8,5(4)
C2B	0,623 (1)	0,3101(4)	0,3599(7)	5,0(2)
C22B	0,721 (2)	0,3527(4)	0,4090(9)	8,0(4)
C3B	0,699 (1)	0,1956(5)	0,2882(8)	6,7(3)
C4B	0,447 (1)	0,1851(4)	0,1442(7)	5,8(3)
C5B	0,714 (1)	0,2466(5)	0,1211(7)	6,7(3)
C6B	0,187 (1)	0,1995(4)	0,2644(8)	5,7(3)
C7B	0,437 (2)	0,1931(4)	0,4059(7)	5,9(3)
C8B	0,178 (1)	0,2616(4)	0,4182(7)	5,6(3)

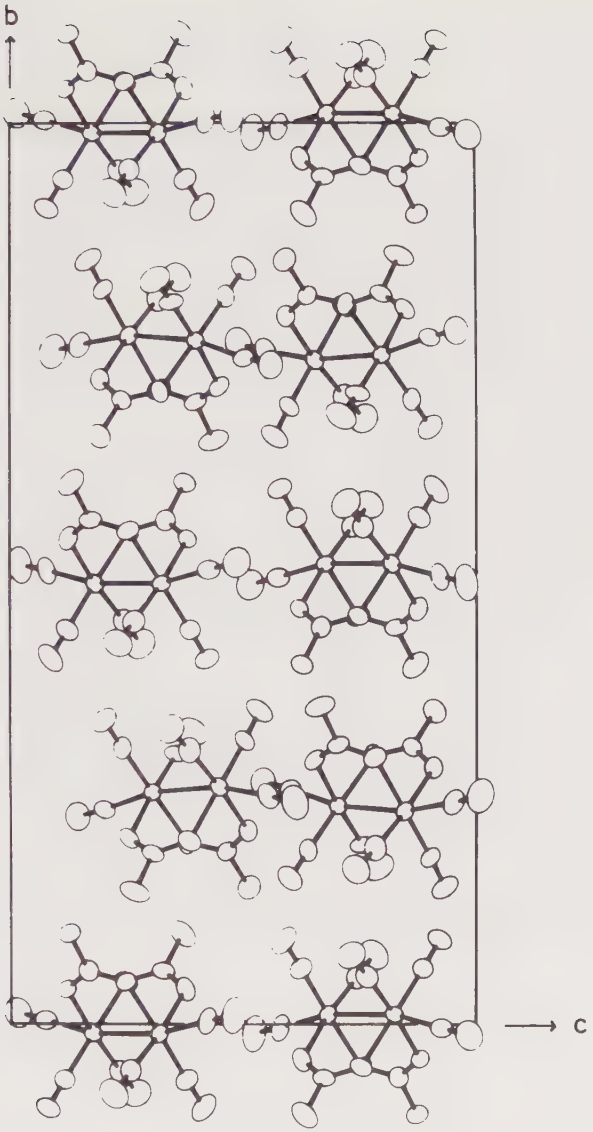


Abb. 46: Projektion der Elementarzelle von $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_6$ auf die b, c - Ebene

3.7.8. Beschreibung der Molekülstruktur von $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_6$

Die C-zentrierte Elementarzelle enthält vier symmetrieverknüpfte, dimere Moleküle $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_6$ (Tab. 38 und 39, Abb. 47 und 48). Diese sind so angeordnet, daß die Phenylringe zweier benachbarter Moleküle in einem Abstand von 362 bzw. 417 pm beinahe zur Deckung kommen. Die Rutheniumatome sind durch zwei cis-ständige Benzoatgruppen miteinander verbrückt. Je drei terminal gebundene Carbonylgruppen sowie das jeweils andere Rutheniumatom vervollständigen die Koordination der Rutheniumatome zum verzerrten Oktaeder. Die dimeren Moleküle sind symmetrisch bezüglich der senkrecht zur Metall-Metall-Bindung stehenden kristallographischen Spiegelebene. Dies hat zur Folge, daß die Atome C1, C11, C14 und C2, C21, C24 der Benzoatgruppen die spezielle Lage 4i besetzen und die Ebenen der Phenylringe senkrecht zur Spiegelebene stehen.

Der Ru-Ru-Abstand beträgt 270,4 pm, während er zwischen verschiedenen Dimeren mindestens 586 pm lang ist. Die beiden Carboxylatfunktionen O1-C1-O1' und O2-C2-O2' weisen innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe Geometrie auf. So betragen die Abstände Ru-O 211 pm und die Abstände C-O 124 pm, die Winkel Ru'-Ru-O 83° und die Winkel O'-C-O 125°. Der Winkel zwischen den Ebenen der beiden Carboxylatfunktionen liegt mit 86° nahe beim rechten Winkel. Die in trans-Position zu den Benzoat-Sauerstoffatomen stehenden Carbonylgruppen unterscheiden sich dagegen in ihren C-O-Abständen von 115,1 bzw. 112,5 pm und den Ru-C-O-Winkeln von 176,6 bzw. 178,3°, während die Abstände Ru-C mit rund 184 pm und die Winkel Ru'-Ru-C mit rund 94,4° praktisch identisch sind. In der axial gebundenen Carbonylgruppe betragen der Abstand C5-O5 111,0 pm und der Abstand Ru1-C5 201,3 pm; die Winkel liegen bei 171,0° für Ru1-C5-O5 bzw. bei 170,6° für Ru1'-Ru1-C5.

Das Ru-Atom liegt nur um 4 pm außerhalb der Ebene, die durch die beiden Benzoat-Sauerstoffatome und die zu ihnen in trans-Position stehenden Carbonyl-C-Atome gebildet wird. Die Bindung Ru1-C5 steht genau senkrecht zu dieser Ebene. Abgesehen von der Anordnung der Phenylringe und den unterschiedlichen Abständen C3-O3 und C4-O4 ist für das dimere Molekül die C_{2v}-Symmetrie exakt erfüllt. Die geringe Abweichung des gesamten Moleküls von dieser Symmetrie dürfte auf Packungseffekte in der monoklinen Elementarzelle zurückzuführen sein.

Tab. 38: Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter der Atome in $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_6$.
Die Temperaturparameter (10^4 pm^2) entsprechen dem Ansatz $B_{eq} = 4/3(a^2B_{11} + b^2B_{22} + c^2B_{33} + accos\beta B_{13})$.
(Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z	B_{eq}
Ru1	0,2273(1)	0,3843(1)	0,2533(1)	4,3(1)
O1	0,3216(3)	0,4057(4)	0,4099(5)	5,6(1)
O2	0,1681(3)	0,4054(4)	0,4018(4)	5,3(1)
O3	0,0872(3)	0,3608(6)	0,0450(6)	7,7(2)
O4	0,3115(3)	0,3632(7)	0,0443(6)	9,5(2)
O5	0,2277(4)	0,1195(5)	0,2876(7)	10,0(2)
C1	0,3459(5)	0,5000(0)	0,456 (1)	4,6(2)
C2	0,1530(5)	0,5000(0)	0,4440(9)	4,1(2)
C3	0,1421(4)	0,3716(6)	0,1225(6)	5,0(2)
C4	0,2790(4)	0,3726(7)	0,1224(7)	5,9(2)
C5	0,2307(5)	0,2143(7)	0,2862(8)	6,1(2)
C11	0,4075(6)	0,5000(0)	0,579 (1)	5,3(3)
C12	0,4329(5)	0,4028(8)	0,6404(9)	9,1(3)
C13	0,4875(6)	0,4038(9)	0,758 (1)	11,1(3)
C14	0,5150(7)	0,5000(0)	0,816 (1)	9,2(4)
C21	0,1131(6)	0,5000(0)	0,5514(9)	4,6(2)
C22	0,0933(5)	0,4012(8)	0,6027(7)	6,8(2)
C23	0,0573(5)	0,4024(9)	0,7063(8)	8,6(2)
C24	0,0406(7)	0,5000(0)	0,756 (1)	8,1(4)

Tab. 39: Wichtige interatomare Abstände und Winkel in $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_6$ (Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm

Ru1	Ru1'	270,4(1)			
Ru1	O1	210,7(3)	C1	O1	124,3(4)
Ru1	O2	210,9(3)	C2	O2	124,4(4)
Ru1	C3	183,6(4)	C3	O3	115,1(5)
Ru1	C4	184,3(4)	C4	O4	112,5(4)
Ru1	C5	210,3(5)	C5	O5	111,0(5)

Winkel in °

Ru1'	Ru1	O1	83,2(1)	O1	Ru1	C3	176,4(2)
Ru1'	Ru1	O2	83,3(1)	O2	Ru1	C4	177,5(2)
Ru1	O1	C1	124,3(3)	O1	Ru1	C5	90,1(2)
Ru1	O2	C2	124,1(3)	O2	Ru1	C6	89,7(2)
O1	C1	O1'	124,8(6)	Ru1	C3	O3	176,6(4)
O2	C2	O2'	125,2(5)	Ru1	C4	O4	178,3(5)
Ru1'	Ru1	C3	94,6(1)	Ru1	C5	O5	171,0(5)
Ru1'	Ru1	C4	94,2(2)				
Ru1'	Ru1	C5	170,6(1)				

Die Atome Ru1', O1', O2' werden durch die Symmetrieoperation x, -y, z erzeugt.

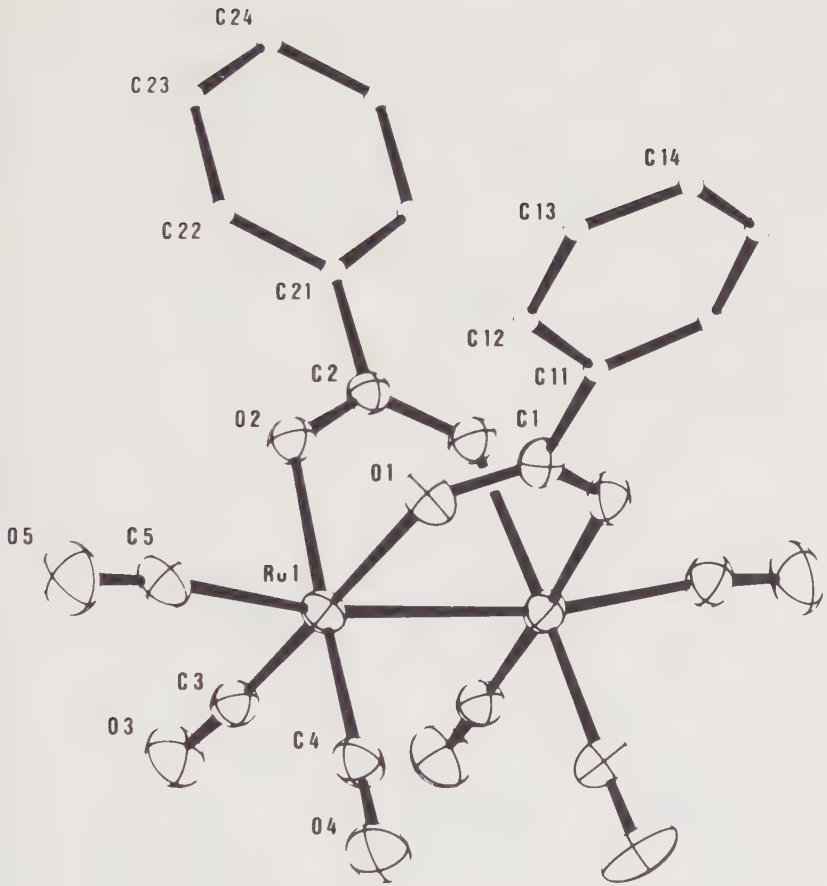


Abb. 47: Die Molekülstruktur von $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_6$

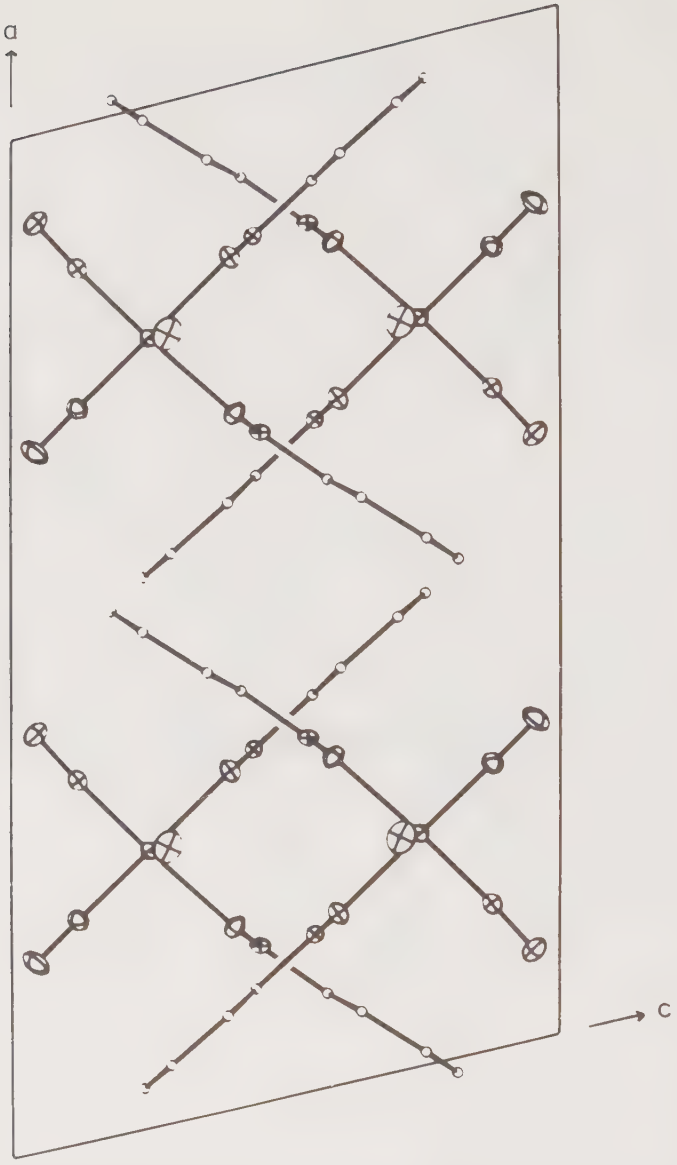


Abb. 48: Projektion der Elementarzelle von $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_6$ auf die a, c - Ebene

3.7.9. Beschreibung der Molekülstruktur von $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$

Die primitive, orthorhombische Elementarzelle enthält acht symmetrieäquivalente dimere $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$-Einheiten, welche über je zwei Ruthenium-Sauerstoff-Bindungen zu polymeren Ketten längs der x-Achse verknüpft sind (Tab. 40 und 41, Abb. 49 und 50). In den Ketten kommt es dadurch zu einer Abfolge von über gemeinsame Kanten verknüpften Ru-Ru-O-C-O-Fünfringen und Ru-O-Ru-O-Vierringen. Dabei liegen immer ein Vierring und zwei in trans-Position mit ihm verbundene Fünfringe nahezu koplanar. Die Verbindung dieser Dreier-Einheiten mit den nächsten identischen, jedoch senkrecht zu ihnen stehenden Einheiten geschieht über die Ru-Ru-Bindungen. Für die polymere, einer seitlich versetzenden Treppe gleichenden Kette resultiert hieraus Translationssymmetrie bezüglich der Gleitspiegelebene b parallel (100).

Die Rutheniumatome in den dimeren Einheiten sind durch zwei cis-ständige Benzoatgruppen miteinander verbrückt. Je zwei terminal gebundene Carbonylgruppen, das jeweils andere Rutheniumatom sowie ein Benzoat-Sauerstoffatom des benachbarten Dimeren ergänzen die Koordination der Rutheniumatome zum verzerrten Oktaeder. Der Ru-Ru-Abstand im Dimeren beträgt 263,9 pm. Die Ru-O-Abstände zu den Brückenbenzoatgruppen liegen zwischen 212 und 214 pm; die Winkel Ru-Ru-O sind mit Werten zwischen 82,1 und 86,4° etwas kleiner als 90°. Für die Carboxylatfunktionen betragen die Winkel O-C-O 123°, während die Abstände C-O zwischen 124 und 128 pm lang sind. Die Ebenen der beiden Carboxylatgruppen bilden miteinander einen Winkel von etwa 87°. Die Carbonylgruppen sind streng linear angeordnet. So weichen sowohl die Winkel Ru-C-O als auch die Winkel O(Benzoat)-Ru-C(Carbonyl) um höchstens 3° vom gestreckten Winkel ab. Die Abstände Ru-C liegen zwischen 181 und 185 pm, die entsprechenden C-O-Abstände zwischen 117 und 113 pm.

Bei idealer Anordnung sollte die $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$Einheit C_{2v}-Symmetrie aufweisen. Diese wird jedoch aufgrund geringer Unterschiede in den Bindungslängen und -winkeln nicht erreicht. Maßgebend hierfür ist die Verknüpfung der dimeren Einheiten zur polymeren Kette über die Sauerstoffatome O11 und O22, welche damit jeweils an zwei Rutheniumatome gebunden sind. Dadurch werden die Bindungslängen Ru1-O11 und Ru2-O22 um je 1,5 pm und die Bindungslängen C1-O11 und C2-O22 um 1,7 bzw. 3,7 pm im Vergleich zu den entsprechenden Bindungen zu den Atomen O12 und O21 vergrößert. Im Rahmen der Fehlergrenzen erfüllt diese Geometrie des Dimeren die Bedingungen für C_2-Symmetrie recht gut, wenn man von der Orientierung der Phenylgruppen absieht. Die Ebenen der Phenylringe sind nämlich um 30 bzw. 67° aus den Ebenen der Carboxylatfunktionen O11-C1-O12 bzw. O21-C2-O22 herausgedreht.

Die Abstände Ru1-O22' und Ru2-O11' zwischen den Dimeren sind mit rund 230 pm erheblich länger als die übrigen Ru-O-Bindungen. Nahezu gleich sind die Winkel Ru1-O11-Ru2' und Ru1'-O22-Ru2 mit 105° und die Winkel O11-Ru1-O22' und O11'-Ru2-O22 mit 75°. Hierdurch erhält der Vierring Ru1-O11-Ru2'-O22' die Gestalt eines Parallelogramms, dessen längere Diagonale dem Ru-Ru-Abstand zwischen den Dimeren entspricht. Er beträgt 352,2 pm und bildet mit den Ru-Ru-Bindungen in den Dimeren einen Winkel von 123°.

Tab. 40: Wichtige interatomare Abstände und Winkel in $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$ (Standardabweichungen in Klammern)

Abstände in pm

Ru1	Ru2	263,9(1)	Ru1	Ru2'	352,2(1)
Ru1	O11	213,8(4)	Ru2	O12	212,1(4)
Ru1	O21	212,3(4)	Ru2	O22	213,7(3)
Ru1	O22'	229,0(4)	Ru2	O11'	230,7(4)
C1	O11	127,0(6)	C2	O21	124,4(6)
C1	O12	125,3(6)	C2	O22	128,1(6)
Ru1	C3	180,6(7)	Ru2	C5	182,5(6)
Ru1	C4	184,8(7)	Ru2	C6	183,5(7)
C3	O3	116,8(8)	C5	O5	114,3(7)
C4	O4	113,3(7)	C6	O6	116,0(7)

Winkel in °

Ru2	Ru1	Ru2'	123,7(1)	Ru1	Ru2	Ru1'	123,0(1)
Ru2	Ru1	O11	86,4(1)	Ru1	Ru2	O12	82,1(1)
Ru2	Ru1	O21	83,2(1)	Ru1	Ru2	O22	85,2(1)
O11	Ru1	O21	86,8(2)	O12	Ru2	O22	86,2(2)
Ru2	Ru1	O22'	157,2(1)	Ru1	Ru2	O11'	154,1(1)
O11	Ru1	O22'	75,0(1)	O12	Ru2	O11'	80,5(2)
O21	Ru1	O22'	82,7(1)	O22	Ru2	O11'	74,6(1)
Ru1	O11	Ru2'	104,8(2)	Ru1'	O22	Ru2	105,4(1)
Ru1	O11	C1	120,3(3)	Ru2	O12	C1	125,8(3)
Ru1	O21	C2	125,8(4)	Ru2	O22	C2	122,2(3)
O11	C1	O12	123,4(2)	O21	C2	O22	122,8(3)
Ru2	Ru1	C3	97,8(2)	Ru1	Ru2	C5	93,2(2)
Ru2	Ru1	C4	92,2(1)	Ru1	Ru2	C6	98,8(2)
O11	Ru1	C4	177,9(2)	O12	Ru2	C6	178,6(2)
O21	Ru1	C3	177,5(2)	O22	Ru2	C5	178,2(2)
Ru1	C3	O3	178,6(6)	Ru2	C5	O5	177,1(6)
Ru1	C4	O4	176,7(6)	Ru2	C6	O6	177,7(6)

Die Atome Ru1' und O11' werden durch die Symmetrieoperation x-1/2, y, 1/2-z, die Atome Ru2' und O22' durch x+1/2, y, 1/2-z erzeugt.

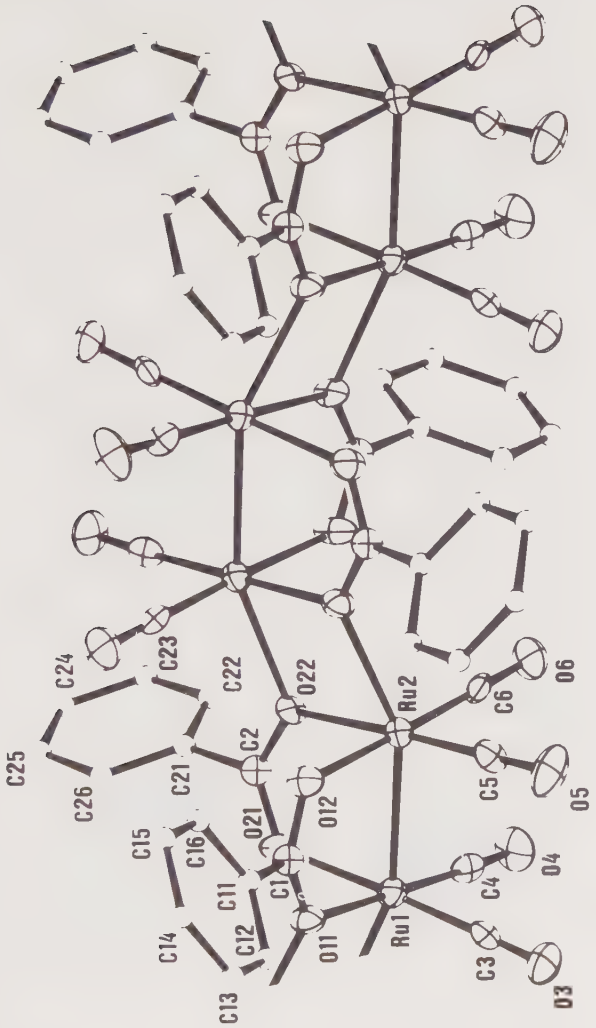


Abb. 49: Die Molekülstruktur von $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$

Tab. 41: Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter der Atome in $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$.
Die Temperaturparameter (10^4 pm^2) entsprechen dem Ansatz $B_{eq} = 4/3(a^2B_{11} + b^2B_{22} + c^2B_{33})$.
(Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z	B_{eq}
Ru1	0,1538(1)	0,0304(1)	0,1846(1)	1,80(2)
Ru2	-0,1003(1)	0,0740(1)	0,1834(1)	1,74(2)
O11	0,1957(8)	0,1040(4)	0,2626(4)	2,1(2)
O12	-0,0231(8)	0,1335(4)	0,2677(5)	2,3(2)
O21	0,0812(8)	-0,0251(4)	0,2737(5)	2,6(2)
O22	-0,1365(8)	0,0048(4)	0.2672(4)	2,2(2)
O3	0,266 (1)	0,1112(6)	0,0649(6)	5,7(3)
O4	0,085 (1)	-0,0670(5)	0,0716(5)	4,6(2)
O5	-0,040 (1)	0,1681(5)	0,0664(6)	5,5(3)
O6	-0,217 (1)	-0,0090(5)	0,0655(6)	4,6(3)
C1	0,101 (1)	0,1418(5)	0,2830(6)	1,9(2)
C2	-0,041 (1)	-0,0304(5)	0,2930(6)	1,8(2)
C3	0,220 (1)	0,0795(8)	0,1115(7)	3,4(3)
C4	0,114 (1)	-0,0310(6)	0,1151(7)	2,6(3)
C5	-0,064 (1)	0,1332(6)	0,1128(7)	2,8(3)
C6	-0,171 (1)	0,0221(7)	0,1119(6)	2,6(3)
C11	0,133 (1)	0,2028(6)	0,3215(7)	2,3(2)
C12	0,038 (2)	0,2303(6)	0,3674(7)	3,0(3)
C13	0,066 (2)	0,2879(7)	0,4014(8)	4,4(4)
C14	0,190 (2)	0,3175(7)	0,3900(9)	5,0(4)
C15	0,285 (2)	0,2910(7)	0,344 (1)	4,9(4)
C16	0,257 (1)	0,2333(6)	0,3099(8)	3,0(3)
C21	-0,080 (1)	-0,0804(6)	0,3480(7)	2,3(2)
C22	-0,158 (2)	-0,1318(7)	0,3222(9)	4,0(3)
C23	-0,190 (2)	-0,1809(7)	0,370 (1)	4,9(4)
C24	-0,144 (2)	-0,1793(9)	0,439 (1)	6,4(4)
C25	-0,069 (2)	-0,130 (1)	0,4640(8)	6,4(4)
C26	-0,033 (2)	-0,0797(8)	0,4180(8)	4,6(4)

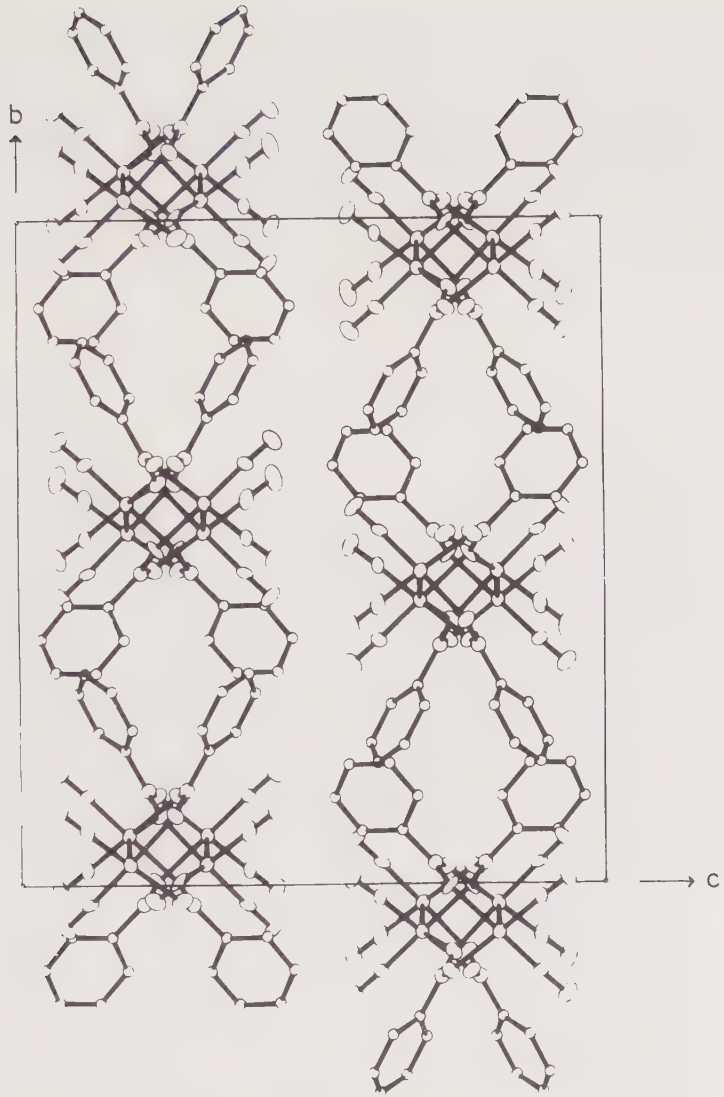


Abb. 50: Projektion der Elementarzelle von $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$ auf die b, c - Ebene

4. Synthesevorschriften

Alle Reaktionen wurden, soweit nicht anders vermerkt, unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden unter Stickstoffatmosphäre mit Natriumsuspension (THF) bzw. Phosphorpentoxid (Essigsäure, Acetylaceton) getrocknet und auf aktiviertes Molekularsieb destilliert.

Die Endprodukte sind mit Ausnahme von $Fe(C_6H_5COO)_2$ an Luft stabil.

4.1. Ausgangsverbindungen

- Benzoesäure C_6H_5COOH (Fa. Merck) wurde durch Sublimation gereinigt.
- Scandium(III)-carbonat $Sc_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$ mit einem Wassergehalt von 2,9% (Fa. Alpha Products) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.
- Eisen(III)-acetylacetonat $Fe(acac)_3$ wurde aus einer leicht basischen Lösung von $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ durch Zugabe von Acetylaceton gefällt. Die Verbindung wurde mit Toluol ausgeschüttelt und das Lösungsmittel unter Vakuum abgezogen [90].
- Wasserfreies Eisen(III)-chlorid $FeCl_3$ wurde durch Chlorierung von Eisendraht erhalten, der zuvor im Wasserstoffstrom bei 1000°C aktiviert worden war.
- Siber(I)-benzoat AgC_6H_5COO wurde durch Schmelzen von Ag_2CO_3 in Benzoesäure und Absublimieren der überschüssigen Benzoesäure dargestellt.
- Kobalt(III)-acetylacetonat $Co(acac)_3$ entstand bei 100°C durch Oxidation von $CoCO_3$ mit 10%iger H_2O_2-Lösung in Acetylaceton. Es wurde unter Kühlung ausgefällt, abgenutscht und im Vakuum getrocknet [92].
- Kobalt(II)-carbonat $CoCO_3$ (Fa. Merck) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.
- Kupfer(I)-oxid Cu_2O wurde durch Reduktion einer wäßrigen Lösung von $Cu_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2$ mit 20%iger Hydrazinhydrat-Lösung dargestellt [92].
- Kupfer(I)-benzoat CuC_6H_5COO wurde aus Cu_2O und Benzoesäure in absolutem Toluol erhalten [93].
- Basisches Kupfer(II)-carbonat $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (Fa. Merck) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.
- Nickel(II)-carbonat $NiCO_3$ (Fa. Merck) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

- Ruthenium(III)-acetylacetonat $Ru(acac)_3$ wurde durch Umsetzung von $RuCl_3 \cdot xH_2O$ mit Acetylaceton in wäßriger K_2CO_3-Lösung erhalten. Die Verbindung wurde mit Toluol ausgeschüttelt und das Lösungsmittel unter Vakuum abgezogen [90].
- Deuterierte Benzoesäure C_6H_5COOD wurde durch langsames Zutropfen von Benzoylchlorid in D_2O dargestellt und durch Sublimation gereinigt.
- Dodecacarbonyltriruthenium $Ru_3(CO)_{12}$ (Fa. Ventron) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

4.2. Beschreibung der Standardreaktionsapparatur

Die Ausgangsverbindungen werden in eine Haube NS 29 gegeben, welche über ein gewinkeltes Übergangsstück mit einem Schlenkrohr verbunden wird. Die Apparatur wird mehrmals evakuiert und mit trockenem Stickstoff gefüllt. Nun wird die Haube in ein auf die Reaktionstemperatur geheiztes Ölbad getaucht. Dabei ist das Schlenkrohr zunächst mit einem Überdruckventil verbunden. Nach erfolgtem Temperaturausgleich bzw. nach Beendigung der Gasentwicklung beim Einsatz von Carbonaten oder Carbonylen wird der Hahn am Schlenkrohr zugedreht und die Reaktion im geschlossenen System zu Ende geführt. In der Haube bildet sich eine Benzoesäureschmelze, aus der das flüssige Reaktionsprodukt (Acetylaceton oder Wasser) in das Schlenkrohr destilliert. Innerhalb von zwei bis vier Tagen sublimiert die überschüssige Benzoesäure in das Übergangsstück und in der Haube bildet sich das gewünschte Reaktionsprodukt in quantitativer Ausbeute. Am Ende der Reaktion muß die Haube in heißem Zustand vom Übergangsstück getrennt werden, da sonst beim Abkühlen ein Teil der Benzoesäure in die Haube zurücksublimiert.

4.3. Darstellung von $Sc(C_6H_5COO)_3$

0,1 g $Sc_2(CO_3)_3$ und 2 g Benzoesäure werden bei 150°C zusammengeschmolzen. Im Reaktionsgefäß bildet sich nach dem Absublimieren der überschüssigen Benzoesäure eine hellbraune Substanz. Dieses Rohprodukt wird mit 2 g Benzoesäure in eine evakuierte Glasampulle eingeschmolzen und in einem Klappofen auf 175°C erhitzt. Dabei sublimiert die überschüssige Benzoesäure aus der Schmelze in das aus dem Ofen ragende Ende der Ampulle. Im anderen Ampullenende wachsen neben einem dunkelbraunen

Schmelzrückstand weiße mikrokristalline Nädelchen von $Sc(C_6H_5COO)_3$ in etwa 80%iger Ausbeute.

Analyse für $ScC_{21}H_{15}O_6$				MG = 408,30 g/mol
Berechnet	C:	61,78 %	H:	3,70 %
Gefunden	C:	61,89 %	H:	3,78 %

4.4. Darstellung von $Fe(C_6H_5COO)_3$

0,04 g $Fe(acac)_3$ und 1 g Benzoesäure werden bei 128°C zusammengeschmolzen. Aus der rotschwarzen Schmelze wachsen beim Absublimieren der überschüssigen Benzoesäure rotbraune Kriställchen in quantitativer Ausbeute.

Analyse für $FeC_{21}H_{15}O_6$				MG = 419,19 g/mol
Berechnet	C:	60,17 %	H:	3,61 %
Gefunden	C:	58,74 %	H:	3,53 %

0,567 g (3,5mmol) wasserfreies $FeCl_3$ werden in 100 ml absolutem THF gelöst. Nach der Zugabe von 2,4 g (10,5 mmol) Silberbenzoat wird die gebildete Suspension einen Tag unter Rückfluß erhitzt. Die entstandene tiefrote Lösung wird abgefrittet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das rostrote Produkt ist röntgenamorph. Ausbeute: 1,37 g $Fe(C_6H_5COO)_3$ (93,4% der Theorie)

Analyse für $FeC_{21}H_{15}O_6$				MG = 419,19 g/mol
Berechnet	C:	60,17 %	H:	3,61 %
Gefunden	C:	58,64 %	H:	3,97 %

4.5. Darstellung von $Fe(C_6H_5COO)_2$ und $Fe_3(C_6H_5COO)_4(C_5H_7O_2)_2$

0,1 g $Fe(acac)_3$ und 2 g Benzoesäure werden bei 150°C zusammengeschmolzen. Aus der schwarzen Schmelze wachsen beim Absublimieren der überschüssigen Benzoesäure

dunkelgrüne polykristalline Nadeln in nahezu quantitativer Ausbeute. Bei einem Ansatz entstanden als Nebenprodukt einige wenige rote Nadeln von $Fe_3(C_6H_5COO)_4(C_5H_7O_2)_2$.

Analyse für $FeC_{14}H_{10}O_4$				MG = 298,08 g/mol
Berechnet	C:	56,41 %	H:	3,38 %
Gefunden	C:	56,09 %	H:	3,60 %

4.6. Darstellung von $Co(C_6H_5COO)_2$

0,1 g $Co(acac)_3$ und 2 g Benzoesäure werden bei 150°C zusammengeschmolzen. Aus der dunkelvioletten Schmelze wachsen beim Absublimieren der überschüssigen Benzoesäure violette Kristallnadeln in quantitativer Ausbeute.

Analyse für $CoC_{14}H_{10}O_4$				MG = 301,17 g/mol
Berechnet	C:	55,83 %	H:	3,35 %
Gefunden	C:	57,50 %	H:	3,74 %

Anstelle von $Co(acac)_3$ kann mit demselben Erfolg $CoCO_3$ eingesetzt werden.

4.7. Darstellung von $Cu_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$

0,1 g $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ und 2 g Benzoesäure werden bei 160°C zusammengeschmolzen. Nach Absublimieren der überschüssigen Benzoesäure bleibt ein hellblaues mikrokristallines Pulver zurück.

Analyse für $Cu_2C_{42}H_{32}O_{12}$				MG = 855,80 g/mol
Berechnet	C:	58,95 %	H:	3,77 %
Gefunden	C:	58,15 %	H:	3,71 %

4.8. Darstellung von $CuNi(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$

0,508 g (0,6mmol) $Ni_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ und 0,086 g (0,6mmol) Cu_2O werden bei 130°C mit 3 g Benzoesäure zusammengeschmolzen. Aus der gebildeten Suspension wachsen beim Absublimieren der überschüssigen Benzoesäure grüne sargdeckelförmige Kristalle in etwa 90%iger Ausbeute. Daneben bleiben Reste von nicht umgesetztem Nickel(II)-benzoat und Kupfer(I)-oxid zurück.

Analyse für $CuNiC_{42}H_{32}O_{12}$				MG = 850,97 g/mol
Berechnet	C:	59,28 %	H:	3,79 %
Gefunden	C:	54,08 %	H:	3,78 %

Anstelle von Kupfer(I)-oxid kann mit gleichem Ergebnis Kupfer(I)-benzoat eingesetzt werden.

4.9. Darstellung von $Ni_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$

0,1 g $NiCO_3$ und 2 g Benzoesäure werden bei 130°C zusammengeschmolzen. Nach Absublimieren der überschüssigen Benzoesäure bleibt ein hellgrünes mikrokristallines Pulver zurück.

Analyse für $Ni_2C_{42}H_{32}O_{12}$				MG = 846,13 g/mol
Berechnet	C:	59,62 %	H:	3,81 %
Gefunden	C:	56,02 %	H:	3,56 %

4.10. Darstellung von $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ und $Ru_2(C_6H_5COO)_5 \cdot C_6H_5COOH$

0,1 g $Ru(acac)_3$ und 2 g Benzoesäure werden bei 150°C zusammengeschmolzen. Beim Absublimieren der überschüssigen Benzoesäure wachsen schwarze sargdeckelförmige Kristalle von $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$. Daneben entstehen einige wenige rote Kristallnadeln von $Ru_2(C_6H_5COO)_5 \cdot C_6H_5COOH$.

Analyse für $Ru_2C_{42}H_{32}O_{12}$ MG = 930,86 g/mol
Berechnet C: 54,19 % H: 3,47 %
Gefunden C: 54,59 % H: 3,40 %

4.11. Darstellung von $Ru_2(C_6H_5COO)_4$

0,1 g Ru(acac) und 2 g deuterierte Benzoesäure C_6H_5COOD werden bei 150°C zusammengeschmolzen. Beim Absublimieren der überschüssigen Benzoesäure wachsen kleine rotbraune Kristallnädelchen in quantitativer Ausbeute.

Analyse für $Ru_2C_{28}H_{20}O_8$ MG = 686,61 g/mol
Berechnet C: 48,98 % H: 2,94 %
Gefunden C: 49,48 % H: 3,72 %

0,05 g $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ werden in eine evakuierte Glasampulle eingeschmolzen. Beim sechstägigen Tempern in einem Klappofen bei 230 - 250°C sublimiert die freigesetzte Benzoesäure in die kühlere Zone. Als Rückstand bleibt ein schwarzes mikrokristallines Pulver.

Analyse für $Ru_2C_{28}H_{20}O_8$ MG = 686,61 g/mol
Berechnet C: 48,98 % H: 2,94 %
Gefunden C: 50,13 % H: 3,25 %

4.12. Darstellung von $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_4$ [54] und $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_6$

0,64 g (1mmol) $Ru_3(CO)_{12}$ werden in 30 ml absoluter Essigsäure bei 80°C gelöst und die klare orangegelb gefärbte Lösung unter Rückfluß erhitzt. Nach einer Stunde bildet sich langsam ein gelber Niederschlag, nach 15 Stunden ist die Reaktion beendet. Das Rohprodukt wird abgefrittet, dreimal mit je 5 ml Essigsäure und dann dreimal mit je 8 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,51 g $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_4$ (79% der Theorie).

Analyse für $Ru_2C_8H_6O_8$				MG = 432,27 g/mol
Berechnet	C:	22,23 %	H:	1,40 %
Gefunden	C:	22,25 %	H:	1,33 %

0,2 g der röntgenamorphen Verbindung $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_4$ werden in eine evakuierte Glasampulle eingeschmolzen und drei Wochen bei 145°C im Röhrenofen getempert. An der Glaswand scheiden sich einige wenige goldgelbe Kristallplättchen von $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_6$ ab.

4.13. Darstellung von $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_6$ und $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$

Eine Mischung von 0,1 g $Ru_3(CO)_{12}$ und 1,5 g Benzoesäure wird in eine 20 cm lange Glasampulle gegeben und diese unter Vakuum abgeschmolzen. Die Ampulle wird in einen leicht schräg stehenden Klappofen so eingelegt, daß sich das Ende mit der Reaktionsmischung in der Mitte des Ofens befindet, während das andere Ende oben aus dem Ofen herausragt. Der Ofen wird auf 165°C aufgeheizt, und in der Ampulle entsteht eine orangefarbene Schmelze. Innerhalb von ein bis zwei Tagen sublimiert die überschüssige Benzoesäure in die kältere Zone und aus der Schmelze wachsen kleine blaßgelbe Kristallnädelchen von $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_6$ in 60 bis 80%iger Ausbeute. Daneben bildet sich ein orangefarbener mikrokristalliner Rückstand von $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$.

Analyse für $Ru_2C_{20}H_{10}O_{10}$				MG = 612,44 g/mol
Berechnet	C:	39,22 %	H:	1,65 %
Gefunden	C:	39,46 %	H:	1,73 %

Analyse für $Ru_2C_{18}H_{10}O_8$				MG = 556,42 g/mol
Berechnet	C.	38,86 %	H:	1,81 %
Gefunden	C:	38,60 %	H:	1,71 %

0,1 g $Ru_3(CO)_{12}$ und 2 g Benzoesäure werden bei 130°C zusammengeschmolzen. Aus der Schmelze wachsen beim Absublimieren der überschüssigen Benzoesäure dünne orangefarbene Kristallnadeln von $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$ in quantitativer Ausbeute.

Arbeitet man dagegen unter CO-Atmosphäre, so entsteht quantitativ $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_6$.

5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Acetylacetonate der dreiwertigen Übergangsmetalle Eisen, Kobalt und Ruthenium, die Carbonate des dreiwertigen Scandiums und der zweiwertigen Übergangsmetalle Kobalt, Nickel, Kupfer und deren Gemische mit Silber(I)-carbonat und Kupfer(I)-oxid sowie Tritutheniumdodecacarbonyl mit geschmolzener Benzoesäure zur Reaktion gebracht. Dabei entstanden dimere und polymere Komplexe mit überbrückend koordinierenden Benzoatgruppen. Diese Komplexe wurden anhand ihres Metall-Metall-Abstandes und ihrer magnetischen Eigenschaften auf Metall-Metall-Wechselwirkungen hin untersucht.

Dem Scandium(III)-benzoat $Sc(C_6H_5COO)_3$ wird aufgrund der aus Pulveraufnahmen bestimmten Gitterkonstanten und der Lage der CO_2-Valenzschwingungen im IR-Spektrum dieselbe Kettenstruktur zugeschrieben, wie sie im Scandium(III)-acetat vorliegt.

Im Eisen(III)-benzoat $Fe(C_6H_5COO)_3$ treten starke antiferromagnetische Wechselwirkungen auf, die auf einen kurzen Eisen-Eisen-Abstand im wahrscheinlich dimeren oder oligomeren Komplex schließen lassen. Wie die Mößbauer- und IR-Spektren zeigen werden alle Eisenatome gleichartig von den überbrückend und einzähnig koordinierenden Benzoatgruppen umgeben.

Das bei höherer Reaktionstemperatur erhaltene Eisen(II)-benzoat $Fe(C_6H_5COO)_2$ ähnelt in seinen Eigenschaften dem sowohl aus $Co(acac)_3$ als auch aus $CoCO_3$ darstellbaren Kobalt(II)-benzoat $Co(C_6H_5COO)_2$ (Raumgruppe C2/c; a=1739,2 pm, b=1413,8 pm, c=1045,3 pm, β=96,26°; Z=8). In diesem Komplex liegen polymere Ketten vor, in denen die Metallatome bei gleichen Abständen von 314,5 pm eine zickzackförmige Anordnung aufweisen. Dagegen sind in dem als Nebenprodukt bei der Synthese von $Fe(C_6H_5COO)_2$ entstehenden Eisen(II)-benzoat-acetylacetonat $Fe_3(C_6H_5COO)_4(C_5H_7O_2)_2$ (Raumgruppe $P\bar{1}$; a=1016,0 pm, b=1099,9 pm, c=969,8 pm, α=92,68°, β=105,67°, γ=117,57°; Z=1) die Eisenatome mit Abständen von 336,2 und 341,9 pm nahezu äquidistant und linear angeordnet. Die magnetische Suszeptibilität dieser polymeren Komplexe gehorcht dem Curie'schen Gesetz. Die daraus berechneten magnetischen Momente liegen bei den für die entsprechenden high-spin-Konfigurationen der isolierten Metallionen erwarteten Werten. Es treten also keine Metall-Metall-Wechselwirkungen längs der Ketten auf.

In den drei isotypen, vierfach Benzoat-überbrückten Zweikernkomplexen $M_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$, M_2 = Cu_2, CuNi, Ru_2, zeigen die gegenüber den spin-only-Werten erniedrigten magnetischen Momente das Vorliegen von bindenden Wechselwirkungen an. Dementsprechend betragen die Metall-Metall-Abstände im Kupfer-Nickel-Komplex $CuNi(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ (Raumgruppe $P2_1/n$; a=1073,7 pm, b=1167,0 pm, c=1522,0 pm, β=91,32°; Z=2) 260,7 pm und im Ruthenium-Komplex $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ (Raumgruppe $P2_1/n$; a=1091,0 pm, b=1164,1 pm, c=1526,8 pm, β=90,53°; Z=2) 226,3 pm. Im Nickel(II)-benzoat $Ni_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ treten hingegen keine Nickel-Nickel-Wechselwirkungen

auf, obwohl aufgrund seines IR-Spektrums dieselbe dimere Struktur wahrscheinlich ist. Aus der gefundenen, reinen Paramagnetismus anzeigenden Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität berechnet sich vielmehr ein magnetisches Moment, das beim spin-only-Wert für isolierte Ni^{2+}-Ionen liegt.

Die solvatfreie Form des Ruthenium-Komplexes $Ru_2(C_6H_5COO)_4$ entsteht in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen in zwei Modifikationen. In der einen, deren Struktur bestimmt wurde (Raumgruppe C2/c; a=2171,0 pm, b=1072,1 pm, c=1273,4 pm, β=110,30°; Z=4), beträgt der Ruthenium-Ruthenium-Abstand 229,3 pm.

Der Ruthenium(II,III)-Komplex $Ru_2(C_6H_5COO)_5 \cdot C_6H_5COOH$ (Raumgruppe $P\bar{1}$; a=1178,4 pm, b=1605,3 pm, c=1043,9 pm, α=99,07°, β=95,45°, γ=83,22°; Z=2) mit über Benzoatgruppen zu polymeren Ketten verknüpften Dimeren weist einen Ruthenium-Ruthenium-Abstand von 227,8 pm auf, der von den in den Ruthenium(II)-Komplexen gefundenen Bindungslängen nur wenig abweicht.

Bei der Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit Benzoesäure entstehen in Abhängigkeit vom CO-Partialdruck der dimere Komplex $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_6$ (Raumgruppe C2/m; a=1879,2 pm, b=1168,3 pm, c=1029,3 pm, β=103,77°; Z=4) oder der polymere Komplex $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$ (Raumgruppe Pbca; a=974,8 pm, b=2090,5 pm, c=1830,1 pm; Z=8). Die beiden Komplexe sind reversibel ineinander überführbar. Beim Tempern des röntgenamorphen Acetat-Komplexes $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_4$ bildet sich in geringen Ausbeuten ebenfalls der dimere Komplex $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_6$ (Raumgruppe $P2_1/c$; a=792,3 pm, b=2802,6pm, c=1440,9 pm, β=100,65°; Z=8). In diesen Ruthenium(I)-Komplexen entsprechen die Abstände von 269,0 bzw. 270,4 pm in den Dimeren und 263,9 pm im Polymer Ruthenium-Ruthenium-Einfachbindungen, die durch das diamagnetische Verhalten bestätigt werden.

Als Ergebnis dieser Arbeit (siehe auch Kapitel 2.10. Diskussion) bleibt folgendes festzuhalten: Die dargestellten Übergangsmetallbenzoate können in zwei strukturell unterschiedliche Gruppen eingeteilt werden. Auf der einen Seite stehen die zwei- bzw. vierfach Carboxylat-überbrückten Zweikernkomplexe mit starken innermolekularen Metall-Metall-Wechselwirkungen. Diese Wechselwirkungen werden auch nicht geschwächt, wenn die Dimeren zu polymeren Ketten verknüpft werden. Auf der anderen Seite stehen neben den Scandium(III)-carboxylaten die polymeren Kobalt(II)- und Eisen(II)-Komplexe, welche aufgrund der Erhöhung der Zähnigkeit der Liganden in interessanten Kettenstrukturen kristallisieren. Die Metallatome nehmen in den polymeren Ketten gleiche Abstände voneinander ein. Diese liegen aber deutlich über 300 pm, sodaß sich keine Wechselwirkungen längs der Ketten ausbilden können.

6. Literaturverzeichnis

[1] E. Peligot, Compt. rend. **19**, 609 (1844)

[2] J. Catterick, P. Thornton, Adv. Inorg. Chem. **20**, 291 (1977)

[3] C. Oldham, Progr. Inorg. Chem. **10**, 223 (1968)

[4] M. J. Bennett, K. G. Caulton, F. A. Cotton, Inorg. Chem. **8**, 1 (1969)

[5] F. A. Cotton, Chem. Soc. Rev. **4**, 27 (1975)

[6] F. A. Cotton, Acc. Chem. Res. **2**, 240 (1969)

[7] R. G. Griffin, J. D. Ellett, M. Mehring, J. G. Bullitt, J. S. Waugh, J. Chem. Phys. **57**, 2147 (1972)

[8] A. E. Blakeslee, J. L. Hoard, J. Am. Chem. Soc. **78**, 3029 (1956)

[9] M. G. B. Drew, D. A. Edwards, R. Richards, Chem. Commun. 124 (1973)

[10] M. G. B. Drew, D. A. Edwards, R. Richards, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 299 (1977)

[11] A. V. Ablov, T. N. Tarkhova, Y. A. Simonov, Acta Cryst. **A21**, 134 (1966)

[12] M. J. Bird, T. R. Lomer, Acta Cryst. **B28**, 242 (1972)

[13] F. A. Cotton, C. E. Rice, G. W. Rice, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4704 (1977)

[14] D. Lawton, R. Mason, J. Am. Chem. Soc. **87**, 921 (1965)

[15] F. A. Cotton, J. G. Norman, J. Coord. Chem. **1**, 161 (1971)

[16] F. A. Cotton, M. Extine, L. D. Gage, Inorg. Chem. **17**, 172 (1978)

[17] C. D. Garner, R. G. Senior, T. J. King, J. Am. Chem. Soc. **98**, 3526 (1976)

[18] G. A. Barclay, C. H. L. Kennard, J. Chem. Soc. 3289 (1961)

[19] A. C. Skapski, M. L. Smart, Chem. Commun. 658 (1970)

[20] L. E. Orgel, Nature **187**, 504 (1960)

[21] B. N. Figgis, G. B. Robertson, Nature **205**, 694 (1965)

[22] F. A. Cotton, J. G. Norman, Inorg. Chim. Acta **6**, 411 (1972)

[23] R. Fuchs, J. Strähle, Z. Naturforsch. **39b**, 1662 (1984)

[24] R. C. Paul, R. C. Narula, S. K. Vasisht, Transition Met. Chem. **3**, 35 (1978)(Weinheim)

[25] N. N. Greenwood, P. V. Parish, P. Thornton, J. Chem. Soc.(A) 321 (1966)

[26] D. R. Dakternieks, C. M. Harris, P. J. Milham, B. S. Morris, E. Sinn, Inorg. Nucl. Chem. Letters **5**, 97 (1969)

[27] A. T. Casey, B. S. Morris, E. Sinn, J. R. Thackeray, Aust. J. Chem. **25**, 1195 (1972)

[28] I. Jelenic, D.Grdenic, A. Bezjak, Acta Cryst. **17**, 758 (1964)

[29] L. F. Dahl, T.-I. Chiang, P. W. Seabough, E. M. Larsen, Inorg. Chem. **3**, 1236 (1964)

[30] E. Hölzle, Dissertation, Münster (1956)
[31] K. Brodersen, K.-H. Breibach, G. Thiele, Z. anorg. allg. Chem. **357**, 162 (1968)
[32] D. Babel, W. Rüdorff, Naturwiss. **51**, 85 (1964)
[33] D. Babel, J. Solid State Chem. **4**, 410 (1972)
[34] U. Berger, Dissertation, Tübingen (1984)
[35] R. E. Peierls, Quantum Theory of Solids, Oxford University Press, London (1955)
[36] M. Spohn, Diplomarbeit, Tübingen (1984)
[37] M. Spohn, unveröffentlichte Ergebnisse
[38] G. J. Long, W. T. Robinson, W. P. Tappmeyer, D. L. Bridges, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 573 (1973)
[39] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 5^{th} edition, Clarendon Press, Oxford (1984)
[40] J. Catterick, M. B. Hursthouse, D. B. New, P. Thornton, Chem. Commun. 843 (1974)
[41] G. J. Bullen, R. Mason, P. Pauling, Inorg. Chem. **4**, 456 (1965)
[42] F. A. Cotton, R. C. Elder, Inorg. Chem. **4**, 1145 (1965)
[43] B. T. Usubaliev, E. M. Morsumov, I. R. Amiraslanov, A. I. Akhmedov, A. A. Musaev, K. S. Mamedov, Zh. Strukt. Khim. **22**, 98 (1981)
[44] F. A. Cotton, M. W. Extine, G. W. Rice, Inorg. Chem. **17**, 176 (1978)
[45] V. M. Rao, D. N. Sathyanarayana, H. Manohar, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2167 (1983)
[46] F. A. Cotton, G. W. Rice, Inorg. Chem. **17**, 2004 (1978)
[47] F. A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, 4. Auflage, S. 833f, Verlag Chemie, Weinheim (1982)
[48] F. A. Cotton, R. A. Walton, Multiple Bonds between Metal Atoms, John Wiley and Sons, New York (1982)
[49] J. G. Norman (jun.), G. E. Renzoni, P. A. Case, J. Am. Chem. Soc. **101**, 5256 (1979)
[50] A. J. Lindsay, G. Wilkinson, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2321 (1985)
[51] H. Schumann, J. Opitz, J. Pickardt, J. Organomet. Chem. **128**, 253 (1977)
[52] M. Rotem, Y. Shvo, I. Goldberg, U. Shmueli, Organometallics **3**, 1758 (1984)
[53] M. Rotem, I. Goldberg, Y. Shvo, Inorg. Chim. Acta **97**, L27 (1985)
[54] G. R. Crooks, B. F. G. Johnson, J. Lewis, I. G. Williams, G. Gamlen, J. Chem. Soc.(A) 2761 (1969)
[55] J. G. Bullitt, F. A. Cotton, Inorg. Chim. Acta **5**, 406 (1971)
[56] A. Weiss, H. Witte, Magnetochemie, Verlag Chemie, Weinheim (1973)

[57] A. Bino, F. A. Cotton, T. R. Felthouse, Inorg. Chem. **18**, 2599 (1979)

[58] G. M. Larin, V. T. Kalinnikov, G. G. Aleksandrov, Y. T. Struchkov, A. A. Pasnskii, N. E. Kolobova, J. Organomet. Chem. **27**, 53 (1971)

[59] F. A. Cotton, B. G. de Boer, M. D. la Prade, J. R. Pipal, D. A. Ucko, Acta Cryst. **B27**, 1664 (1971)

[60] F. A. Cotton, J. G. Norman, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5697 (1972)

[61] F. A. Cotton, W. Wang, Inorg. Chem. **23**, 1604 (1984)

[62] F. A. Cotton, L. D. Gage, Nouv. J. Chim. **1**, 441 (1977)

[63] M. J. Bennett, W. K. Bratton, F. A. Cotton, W. R. Robinson, Inorg. Chem. **7**, 1570 (1968)

[64] F. A. Cotton, A. R. Chakravarty, D. A. Tocher, T. A. Stephenson, Inorg. Chim. Acta **87**, 115 (1984)

[65] J. Drew, M. B. Hursthouse, P. Thornton, A. J. Welch, Chem. Commun. 52 (1973)

[66] J. J. Ziolkowski, M. Moszner, T. Glowiak, Chem. Commun. 760 (1977)

[67] J. N. van Niekerk, F. R. L. Schoening, Acta Cryst. **6**, 609 (1953)

[68] E. F. Bertaut, Q. D. Tran, P. Burlet, M. Thomas, J. M. Moreau, Acta Cryst. **B30**, 2235 (1974)

[69] J. I. Oliva, J. Herrera, V. Iranzo, Circ. Farm. **39**, 409 (1981)

[70] F. A. Cotton, R. A. Walton, Metal-Metal Multiple Bonds in Dinuclear Clusters, Structure and Bonding 62, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1985)

[71] L. H. Jones, E. McLaren, J. Chem. Phys. **22**, 1796 (1954)

[72] J. K. Wilmshurst, J. Chem. Phys. **23**, 2463 (1955)

[73] K. Ito, H. J. Bernstein, Can. J. Chem. **34**, 170 (1956)

[74] K. Nakamura, J. Chem. Soc. Japan **79**, 1411, 1420 (1958)

[75] J. H. S. Green, W. Kynaston, A. S. Lindsey, Spectrochim. Acta **17**, 486 (1961)

[76] F. Gonzalez-Sanchez, Spectrochim. Acta **12**, 17 (1958)

[77] N. W. Alcock, V. M. Tracy, T. C. Waddington, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2243 (1976)

[78] A. I. Grigorev, Russ. J. Inorg. Chem. **8**, 409 (1963)

[79] D. Babel, D. Greifeneder, Chem.-Ing.-Tech. **39**, 812 (1963)

[80] P. W. Selwood, Magnetochemistry, Interscience Publishers, New York (1956)

[81] Landolt-Börnstein, II, 2, Magnetismus der Übergangsmetallverbindungen, S. 1-17, Springer-Verlag, Berlin (1966)

[82] S. M. Salem, S. A. Abdel-Hadi, M. Abdel-Kader, Z. phys. Chemie, Leipzig, **257**, 641 (1976)

[83] J. Catterick, P. Thornton, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1634 (1976)

[84] P. Gütlich, R. Link, A. Trautwein, Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1978)

[85] P. M. de Wolff, Acta Cryst. **10**, 590 (1957)

[86] Programmsystem SDP zur Strukturbestimmung, B. A. Frenz und Firma Enraf Nonius

[87] N. Walker, D. Stuart, Acta Cryst. **A39**, 158 (1983)

[88] W. H. Zachariasen, Acta Cryst. **16**, 1139 (1963)

[89] G. Bruno, L. Randaccio, Acta Cryst. **B36**, 1711 (1980)

[90] G. A. Barbieri, Atti Reale Accad. naz. Lincei Rend. **23**, 334 (1914)

[91] B. E. Bryant, W. C. Fernelius, Inorg. Synth. **5**, 188 (1957)

[92] M. Straumanis, A. Cirulis, Z. anorg. allg. Chem. **224**, 110 (1935)

[93] D. A. Edwards, R. Richards, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2463 (1973)

Die Kristallstrukturen der Ruthenium-Komplexe sind bereits veröffentlicht bzw. zur Veröffentlichung eingereicht:

- Benzoatokomplexe des Rutheniums, 1. Mitt.
  Synthese, Eigenschaften und Kristallstruktur von $Ru_2(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_2$ und $Ru_2(C_6H_5COO)_5 \cdot C_6H_5COOH$
  Martin Spohn, Joachim Strähle und Wolfgang Hiller
  Z. Naturforsch. **41b**, 541-547 (1986)

- Benzoatokomplexe des Rutheniums, 2. Mitt.
  Synthese, Eigenschaften und Kristallstruktur von $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_4$, $Ru_2(C_6H_5COO)_2(CO)_6$ und $Ru_2(CH_3COO)_2(CO)_6$
  Martin Spohn, Thomas Vogt und Joachim Strähle
  Z. Naturforsch. **41b** in Druck

Lebenslauf

Persönliche Daten:

10.12.1956	geboren in Bad Urach Eltern: Erich und Hilde Spohn, geb. Ottmüller
21.11.1981	Heirat mit Margrit, geb. Frey
08.04.1984	Geburt unseres Sohnes Benjamin
16.02.1986	Geburt unserer Tochter Mareike
Konfession	evangelisch

Ausbildungsdaten:

1964 - 1967	Christliche Gemeinschaftsschule in Bad Urach
1967 - 1976	Graf-Eberhard-Gymnasium in Bad Urach Abschluß: Abitur
Juli 1976 - September 1977	Grundwehrdienst als Artillerieradarbeobachter in Idar-Oberstein und Münsingen
Oktober 1977 - März 1978	Arbeiter in der vereinigten Postzustellung beim Postamt Urach
April 1978	Beginn des Studiums der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen
Oktober 1980	Vordiplomprüfung
Oktober 1983	mündliche Diplomprüfung
November 1983 - April 1984	Diplomarbeit bei Herrn Professor Dr. J. Strähle "Darstellung und Charakterisierung oligomerer und polymerer Acetato-Komplexe des Eisens und Rutheniums"
Mai 1984 - Oktober 1986	Anfertigung der vorliegenden Dissertation "Dimere und polymere Übergangsmetallkomplexe mit Benzoationen als Brückenliganden" am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen unter Anleitung von Herrn Professor Dr. J. Strähle
seit Mai 1984	Assistent im Fortgeschrittenenpraktikum für Anorganische Festkörperchemie
seit August 1984	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie in Tübingen

Meine akademischen Lehrer waren:

E. Bayer, W. Braun, M. Brendle, D. Christen, G. Gauglitz, H. Hagenmaier, M. Hanack, G. Häfelinger, W. Hiller, D. Hoffmann, V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack, W. Kraus, P. Krauß , D. Krug, U. Kunze, E. Lindner, I. P. Lorenz, H. Mauser, H. Meier, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, W. Rundel, V. Schurig, F. F. Seelig, G. Staudt, H. Stegmann, J. Strähle, H. Suhr, W. Voelter, W. Zeil